

Manuskript – Buchkapitel 10

Urspr. Titel “Ökologische Grundlagen der technischen Reaktionsführung”

Neuer Titel “Grundlagen der nachhaltigen Verfahrensentwicklung”

Autoren: Dr. Tom Lorenz; Prof. Dr. Martin Bertau

Schlagwörter: Seltene Erden; Feststoffchlorierung; Recycling

Abkürzungen:

ANOVA	Analysis of Variance; Varianzanalyse, bestehend aus verschiedenen mathematischen Tests, um signifikante Effekte zu erkennen
EoL	End-of-Life; Abfälle von funktionsuntüchtigen Endprodukten
EoU	End-of-Use; Abfälle von funktionierenden Endprodukten
FOB	Free-on-board; Preisangabe, die das Verladen der Ware auf das Schiff im Exporthafen beinhaltet
HEV	Hybrid Electric Vehicle; Elektrisch betriebenes Hybridfahrzeug
SE	Seltene Erden
SEE	Seltene Erdelemente
SSE	Solid-state electro-transport; ein Verfahren, bei dem Strom durch ein Seltenerdmetall geleitet wird, um Spuren von O, H, N und C zu entfernen
KMU	Kleines und mittelständisches Unternehmen

Inhalt

10. Grundlagen der nachhaltigen Verfahrensentwicklung	3
10.1. Einleitung	3
10.2. Grundprinzipien der Verfahrensentwicklung	5
10.3. Seltene Erden: Ausgangssituation	7
10.3.1. Bedarf und Anwendung	8
10.3.2. Versorgung und Produktion	11
10.3.3. Primärrohstoffe	14
10.3.4. Sekundärrohstoffe	15
10.3.5. Zwischenfazit: Ausgangssituation	22
10.4. Seltene Erden: Verfahrensziel	24
10.4.1. Endprodukt	25
10.4.2. Erforderliche Prozessschritte	28
10.4.3. Zwischenfazit: Verfahrensziel	30
10.5. Verfahrensdesign und -integration	31
10.5.1. Der MagnetoRec-Prozess	32
10.5.2. Integration von Verfahren	36
10.6. Optimierung	39
10.6.1 Methoden	39
10.6.2. Vorbedingungen und Durchführung	41
10.6.3. Zwischenfazit: Optimierung	46
10.7. Verfahrensevaluierung	47
10.7.1. Wirtschaftliche Vorteile	47
10.7.2. Nachhaltigkeit	49
10.7.3. Zwischenfazit: Evaluierung	51
10.8. Upscaling	52
10.9. Zusammenfassung	54
Literatur	56

10. Grundlagen der nachhaltigen Verfahrensentwicklung

10.1. Einleitung

In den 1990er Jahren gipfelten die Vorstellungen und Ideen zu einem nachhaltigeren Umgang mit natürlichen Ressourcen im Green Chemistry-Konzept. Dabei standen vor allem die zunehmende Umweltverschmutzung und der Verbrauch fossiler Rohstoffe im Mittelpunkt. Das Green Chemistry-Konzept lässt sich in insgesamt 12 Grundprinzipien zusammenfassen, die als Handlungsrichtlinien bei der Entwicklung neuer Verfahren zu verstehen sind. Die 12 Prinzipien sind: ^[1]

- 1. Vermeidung:** Es ist besser, Abfall zu vermeiden, als diesen zu entsorgen.
- 2. Atomwirtschaft:** Synthesemethoden sollten darauf abzielen, dass sich möglichst alle eingesetzten Materialien als Bestandteil des Endprodukts wiederfinden.
- 3. Weniger giftige chemische Synthesen:** Wann immer möglich, sollten Synthesemethoden immer Chemikalien verwenden oder herstellen, die keine oder nur eine geringe Toxizität aufweisen.
- 4. Entwicklung sicherer Chemikalien:** Chemische Produkte sollten so beschaffen sein, dass sie bei gleicher Wirkung eine geringere Toxizität aufweisen.
- 5. Sicherere Lösungsmittel und Hilfsstoffe:** Die Verwendung von Hilfsstoffen (z. B. Lösungsmittel, Separationsmittel etc.) sollte überflüssig werden oder ihr Einsatz sollte zumindest ungefährlich sein.
- 6. Energieeffizienz:** Der Energiebedarf sollte als wichtige Einflussgröße im Hinblick auf die Ökonomie und die Umweltfreundlichkeit eines chemischen Verfahrens erkannt und daher möglichst minimiert werden. Synthesen sollten bevorzugt bei Raumtemperatur und Umgebungsdruck durchgeführt werden.
- 7. Verwendung erneuerbarer Rohstoffe:** Ein Ausgangsstoff oder Rohmaterial sollte aus erneuerbaren Quellen stammen, wann immer dies technisch und ökonomisch möglich ist.
- 8. Geringerer Einsatz von Derivaten:** Der unnötige Einsatz von Derivatisierungen in Form von beispielsweise Schutzgruppen sollte verringert oder ganz vermieden werden, da solche Verfahrensschritte stets mehr Chemikalien verbrauchen und zusätzliche Abfälle erzeugen.
- 9. Katalyse:** Katalytisch aktive Substanzen (so selektiv wie möglich) sollten gegenüber stöchiometrisch eingesetzten Agenzien bevorzugt werden.
- 10. Entwicklung abbaubarer Produkte:** Chemische Produkte sollten so entwickelt werden, dass sie sich am Ende ihres Lebenszyklus (End-of-Life-Produkte) in ungefährliche Zerfallsprodukte zersetzen, die sie nicht in der Umwelt anreichern.

11. Echtzeit-Analytik: Präventive analytische Methoden müssen weiterentwickelt werden, um eine Echtzeit-Überwachung und -Kontrolle von Gefahrstoffen in der Produktion zu ermöglichen.

12. Inhärent sichere Verfahren zur Unfallvermeidung: Die benötigten Chemikalien sollten so ausgewählt werden, dass von ihnen ein möglichst geringes Gefährdungspotential ausgeht (im Fall der Freisetzung, von Explosionen oder Feuer)

Von neuen Verfahren und Methoden wird erwartet, dass sie sich an diesem Konzept orientieren. Ryoji Noyori – Nobelpreisgewinner in Chemie 2001 – schlug in diesem Zusammenhang die Verwendung von „green reaction media“, wie dem Einsatz von überkritischem CO₂, vor.^[2] Für Oxidationsreaktionen sollte H₂O₂ die halogenbasierten Oxidationsmittel ablösen, und Wasserstoff könnte als „grüner Reaktionspartner“ in der stereoselektiven Synthese dienen. Er fordert überdies junge Wissenschaftler auf, sich am Konzept der „Praktischen Eleganz“ bei der Entwicklung neuer Verfahren zu orientieren und meint damit, dass hocheffiziente Verfahren unabhängig von ökonomischen Fragestellungen entwickelt werden sollten.^[2] Die Entwicklung von Verfahren und Methoden im Vorfeld, um sowohl derzeitige als auch zukünftige Probleme zu lösen, trägt unbestreitbar zum wissenschaftlichen Erkenntnisgewinn bei, aber stellt andererseits keineswegs sicher, dass diese Verfahren auch realisiert werden. Die Ausgangssituation, aus der heraus neue Verfahren tatsächlich realisiert werden, ist meist sehr komplex. Neben sozialen und sicherheitsrelevanten Fragestellungen spielen auch Umweltaspekte und gesetzliche Bestimmungen eine entscheidende Rolle. Letztlich kommt es jedoch darauf an, ob das Verfahren unter den gegebenen Umständen wirtschaftlich ist. Der verantwortungsvolle Umgang mit endlichen Rohstoffen ist sicher jedem einleuchtend, aber die Gründe für die Entwicklung neuer anwendungsorientierter Verfahren sind meist andere. Anstelle langfristiger Konzepte sind es in aller Regel kurzfristig oder mittelfristig auftauchende Probleme, die hier in Wahrheit als Triebkraft wirken. Dies kann beispielsweise ein beschränkter Zugang zu einem Rohstoff sein oder die kostengünstigere Entsorgung eines Produktionsabfalls oder die Qualitätsverbesserung eines bestehenden Produktes. Die Wirtschaftlichkeit eines Verfahrens untergräbt nicht das nachhaltige Ressourcenmanagement, aber jedes neue Verfahren muss sich der Herausforderung stellen sowohl wirtschaftlich als auch nachhaltig zu sein.

Die Entwicklung eines effektiven Verfahrens ist eine umfangreiche Aufgabe, die oft mehrere Jahre in Anspruch nimmt. Im Rohstoffsektor müssen dabei eine ganze Reihe an Problemstellungen berücksichtigt werden:

- **Wirtschaftliche Aspekte:** Verfügbarkeit, Herkunft, Zusammensetzung und Menge des Ausgangsmaterials; Investitionskosten; Rohstoffpreise; Energiebedarf; Personal- und Entsorgungskosten; Steuern; Nachfrage am Markt; Industrielle Konkurrenten
- **Forschungsrelevante Aspekte:** Erforderliche Produktqualität; Stand der Technik (bestehende industrielle Verfahren); Entwicklung neuer Methoden und Techniken; Upscaling; Energie- und Chemikalienbedarf

- **Soziale Aspekte:** Akzeptanz des Produktes; Schaffung neuer Arbeitsplätze; Einfluss des Verfahrens auf die Umwelt und die Landschaft
- **Umweltaspekte:** Entsorgung oder Recycling von Produktionsabfällen; Behandlung von Abgasen und Nebenprodukten; Einhaltung von Grenzwerten
- **Sicherheit / Gesundheitsrelevante Aspekte:** Gefährdungspotential der Edukte, Produkte, Zwischenprodukte und Produktionsabfälle; Arbeitssicherheit; Notfallmaßnahmen
- **Rechtliche Aspekte:** Gesetzliche Anforderungen hinsichtlich z. B. Produktklassifikation, Steuern oder Beschäftigungsverhältnissen; Einhaltung von Umweltrichtlinien und Grenzwerten

Die Liste der wichtigen Aspekte ist noch lange nicht abgeschlossen. Angesichts einer so komplexen Aufgabe erscheint es oft schwer, die richtige Herangehensweise zu finden. Am besten lässt sich dies an einem aktuellen Beispiel zeigen: Am Institut für Technische Chemie der TU Bergakademie Freiberg begann 2012 die Entwicklung eines neuen Recyclingverfahrens, das Seltene Erdelemente (SEE) aus End-of-Life-Abfällen (EoL) zurückgewinnen sollte. Das Verfahren basierte dabei auf einer neuen unkonventionellen Methode, der sogenannten Feststoffchlorierung. Da die Entwicklung aktuell ihrem Ende entgegensteht, lässt sich jeder einzelne Schritt der Verfahrensentwicklung an diesem Beispiel nachverfolgen; von der ersten Idee bis zur Demonstrationsanlage, die derzeit aktiv für das SE-Recycling genutzt wird.

10.2. Grundprinzipien der Verfahrensentwicklung

Jeder Prozess ist darauf ausgelegt, ein bestimmtes Problem zu lösen, aber bevor Schemata erstellt und Prozessschritte miteinander verknüpft werden, müssen bestimmte Anforderungen erfüllt werden. Die folgende Liste konzentriert sich auf die Ausgestaltung eines wirtschaftlichen Verfahrens, das die Hauptanforderung für eine industrielle Anwendung darstellt. Ob und in welchem Umfang ein Verfahren dabei dem Green Chemistry-Konzept folgt, hängt vom zu lösenden Problem sowie von den Fähigkeiten und den Erfahrungen des Verfahrensentwicklers ab. Insgesamt gibt es sechs wichtige Etappen auf dem Weg zu einem effektiven Verfahren:

1. **Analyse der Ausgangssituation:** Was ist die Motivation für die Entwicklung eines neuen Verfahrens? Welche Metalle oder Verbindungen sollen (zurück-)gewonnen werden? Was ist das Ausgangsmaterial? Woher kommt es? Wieviel ist verfügbar? Wie wahrscheinlich wird sich die aktuelle Situation in Zukunft ändern?

2. **Definieren des Verfahrensziels:** Welche Wertstoffe aus dem Ausgangsmaterial sollen (zurück-)gewonnen werden, und welche Verfahrensschritte werden dafür voraussichtlich erforderlich sein? Was ist das Endprodukt des Verfahrens, und welche Anforderungen müssen im Hinblick auf Reinheit, Produkteigenschaften und Produktionskapazität erfüllt werden?
3. **Erarbeiten des Verfahrensdesigns:** Neue Verfahren sollten so viele Methoden aus dem Stand der Technik enthalten wie möglich, um eine schnelle Umsetzung sicherzustellen. Je mehr unkonventionelle Methoden ein Verfahren beinhaltet, desto mehr Entwicklungsaufwand, Zeit und finanzielle Unterstützung ist erforderlich.
4. **Integrieren des Verfahrens:** Anstatt ein Gesamtverfahren zu entwickeln, sollte jeder Ansatz darauf abzielen, die Lücke zwischen dem Ausgangsstoff und dem angestrebten Produkt auf möglichst effektive Weise zu schließen. Oft ist es dabei von Vorteil, statt dem Endprodukt ein Zwischenprodukt herzustellen, das anschließend in etablierte industrielle Prozesse eingespeist wird.
5. **Optimieren des Verfahrens:** Die Zielgröße(n) müssen definiert werden (Was soll maximiert/minimiert werden?). Die Einflussfaktoren müssen identifiziert und in den richtigen Bereichen variiert werden. Eine geeignete Optimierungsmethode ist zu wählen (simultan oder sequentielle). Alle Verfahrensschritte müssen optimiert und aufeinander abgestimmt werden.
6. **Upscaling des Verfahrens:** Das Verfahren wird schrittweise vom Labor- bis in den industriellen Maßstab überführt. Dabei sind Kennzahlen zu bestimmen, wie die Reynoldszahl zur Ermittlung des Strömungsverhaltens. Neue Problemstellungen im Zusammenhang mit der Wärmeübertragung oder der Homogenisierung des Reaktionsmediums gilt es zu lösen, die während der Maßstabsvergrößerung auftauchen.

Die erste und zweite Etappe bestehen in der Hauptsache aus Fragen, während die dritte und vierte Etappe im Wesentlichen Handlungsempfehlungen aussprechen. Die fünfte und sechste Etappe bestehen ausschließlich aus Anweisungen. Diese Abfolge spiegelt den grundlegenden Widerspruch der Verfahrensentwicklung wider (**Abbildung 1**): Anfangs kann das Verfahren leicht angepasst werden, aber die Folgen jeder Anpassung sind schwierig abzuschätzen. Während die Entwicklung voranschreitet, können die Folgen immer genauer bestimmt und vorhergesagt werden, aber jede Anpassung des bestehenden Verfahrens wird zunehmend aufwendig und kostenintensiv. ^[3] Um also spätere Verfahrensanpassungen zu vermeiden, ist zu Beginn das Sammeln möglichst vieler Informationen entscheidend. In den folgenden beiden Etappen stellen Handlungsanweisungen sicher, dass das Verfahrensschema so einfach wie möglich gehalten wird, um im späten Teil der Prozessentwicklung Flexibilität zu gewährleisten. In den letzten beiden Etappen sollte das Verfahrensschema nicht mehr verändert werden. Das erworbene Wissen ermöglicht es, jede Folge einer Anpassung in der Endphase der Entwicklung zu prognostizieren. Zu diesem späten Zeitpunkt erfordern Anpassungen jedoch den größten Aufwand.

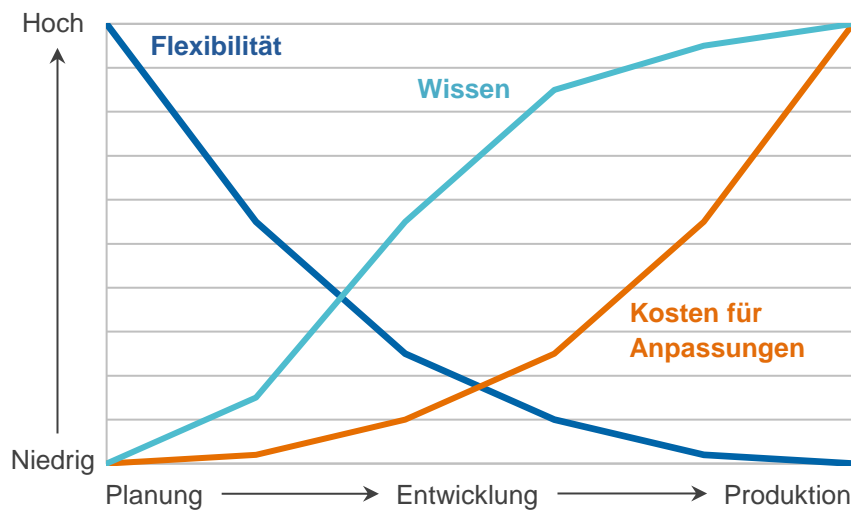


Abbildung 1: Paradoxon der Verfahrensentwicklung (modifiziert von [3]).

Im Folgenden werden diese sechs Etappen am Beispiel des SE-Recyclings nachvollzogen. Innerhalb der letzten Dekade entstand eine komplexe Ausgangssituation, in der die chinesische Handelspolitik zunächst die Entwicklung zahlreicher neuer Prozesse begünstigte. Erstmals wurden seltenerdhaltige EoL-Abfälle als ein wertvoller Rohstoff erkannt, und das SE-Recycling stand plötzlich im Mittelpunkt zahlreicher Forschungsprojekte. Diese günstige Phase währte indes nicht lang. Nach einem Höhepunkt in 2011 fielen die SE-Rohstoffpreise sehr stark und verkehrten die Ausgangssituation ins Gegenteil. Das folgende Beispiel zeigt, wie stark wirtschaftliche Aspekte die nachhaltige Verfahrensentwicklung zum Guten und zum Schlechten beeinflussen können.

10.3. Seltene Erden: Ausgangssituation

Der erste Schritt besteht stets im Sammeln von Informationen, um einige grundlegende Fragen beantworten zu können. Da im vorliegenden Kapitel das SE-Recycling als Beispiel für die Verfahrensentwicklung dient, ist die Frage, welche Metalle oder Verbindungen zurückgewonnen werden sollen, bereits beantwortet: Die Elemente der Seltenen Erden. Ein genauer Blick auf die Verfügbarkeit, die Verunreinigungen und den Zugang zu potentiellen Ausgangsmaterialien offenbart oftmals Probleme, die die Entwicklung eines effektiven Verfahrens unmöglich machen können. SE-Mineralien enthalten beispielsweise oft U und Th als radioaktive Verunreinigungen, deren Abtrennung und Entsorgung hohe zusätzliche Kosten verursachen. Entsprechend sind hohe U- und Th-Gehalte meist ein K.O.-Kriterium für die Verfahrensentwicklung. Das Gleiche gilt für die umfangreichen SE-Vorkommen in Russland (Tomtor-Region) und Grönland. Hier blockieren derzeit der Permafrostboden und die fehlende Infrastruktur der schlecht erschlossenen Regionen den Zugang zu beiden Vorkommen. [4,5] Auch bei den Sekundärrohstoffen können entsprechende Probleme auftauchen. Das Material muss zunächst in

10.3.1. Bedarf und Anwendung

	Ia																	VIIa	
1	H																	He	
		IIa																	
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
3	Na	Mg	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	VIIIb			Ib	IIb	Al	Si	P	S	Cl	Ar	
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
7	Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt										
			6	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
			7	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

Erst während des Manhattan-Programms und der aufkommenden Nukleartechnik erlangten die SE als Spaltprodukte des Urans erstmals an Bedeutung. Aufgrund ihrer Eigenschaft als Neutronenfänger (^{157}Gd , ^{147}Sm) und der Notwendigkeit, diese Elemente zu separieren, wurden in den folgenden Jahren zunehmend effektivere Trenntechniken entwickelt (z. B. Ionenaustauscher und Solventextraktion).^[7]

Mitte der 1980er Jahre kamen die ersten seltenerdhaltigen Magnetlegierungen auf, wodurch sich das Anwendungsspektrum der SE enorm erweiterte. SEE finden sich heute in den meisten elektrischen Geräten. SE-Magneten sind beispielsweise Bestandteil von Elektromotoren, Windkraftanlagen (Generatoren), Smartphones (Lautsprecher) oder HDD-Festplatten (Aktuator). Wie in **Abbildung 3** gezeigt, stellen die SE einen essentiellen Teil vieler Hightech-Produkte dar. Aufgrund ihrer einzigartigen Eigenschaften können die SE in ihrer Funktion kaum durch andere Elemente substituiert werden.

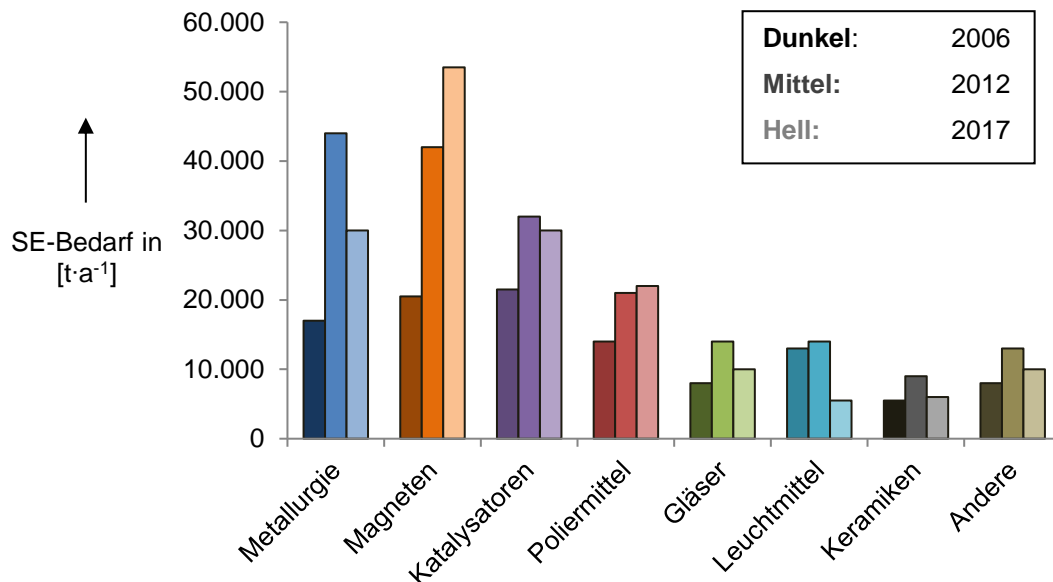


Abbildung 3: Anwendungsgebiete und Bedarf nach SE in den Jahren 2006, 2012 und 2017 (Jahresdurchschnitt aus ^[8]).

Zwischen 2006 und 2012 stieg der Bedarf in allen sieben Anwendungsgebieten. Im Fall der Magneten hat sich der Bedarf zwischen beiden Jahren sogar mehr als verdoppelt. Der Trend kehrte sich jedoch in den letzten Jahren um. In fünf Bereichen sank der Bedarf bis 2017. Die Poliermittel konnten ihr Niveau weitestgehend bei 22.000 t halten. Einzig die Magnetlegierungen erfuhren einen positiven Trend, von dem erwartet wird, dass er auch bis 2020 weiter anhalten wird. ^[9] Die einzelnen SEE verteilen sich ungleich auf die sieben Anwendungsgebiete. Somit wird jedes Element in unterschiedlichem Maße von den Trends des Marktes beeinflusst. **Tabelle 1** gibt einen Überblick über die wichtigsten Anwendungen für jedes SEE.

Tabelle 1: Anwendungen alle 17 SE-Elemente in den Bereichen (a) **Metallurgie**, (b) **Magneten**, (c) **Katalysatoren**, (d) **Poliermittel**, (e) **Gläser**, (f) **Leuchtmittel** und (g) **Keramiken**. [6,10–13]

Element	Verwendung Beispiele	a	b	c	d	e	f	g
Scandium	Leichtmetalllegierungen mit Al und Mg <i>Spuren:</i> Katalysatoren, Hochdruck-Dampflampen							
Yttrium	Legierungen für Elektroden, Y ₂ O ₃ :Eu-Leuchtstoff <i>Spuren:</i> FeNdB-Dauermagneten, YAG-Laser							
Lanthan	LaCo ₅ -Magneten, Gläser mit hohem Brechungsindex, Poliermittel, Kat.-zusatz beim FCC-Prozess, LAP-Leuchtstoff							
Cer	Zusatz Al- und Fe-Legierungen, Poliermittel für Gläser, Träger für Autokatalysatoren							
Praseodym	UV-absorbierende Gläser, Pr-Fe-Co-Magneten							
Neodym	FeNdB-Magneten, Farbgläser (violett)							
Promethium	<i>Spuren:</i> Permanent-Leuchtfarbe (¹⁴⁷ Pm), Radionuklidbatterien (¹⁴⁷ Pm)							
Samarium	SmCo ₅ /Sm ₂ Co ₁₇ -Magneten, IR-absorbierende Gläser, Hydrierungskatalysatoren							
Europium	Dreibandenleuchtstoffe (SCAP, BAM, Y ₂ O ₃ :Eu), Sicherheitsfarbe (50 €-Schein)							
Gadolinium	Gd-Fe-Co-Legierungen, MRT-Kontrastmittel <i>Spuren:</i> CRT-Leuchtstoff (Gd, Ce, Tb)MgB ₅ O ₁₀							
Terbium	FeNdB-Magneten, Tb-Fe-Co-Legierungen, Leuchtstoffe, Sicherheitsfarbe (100 €-Schein)							
Dysprosium	FeNdB-Magneten, Tb-Dy-Legierungen, Spezialgläser							
Holmium	Ho-Fe-Ni-Co-Legierungen für Magnetblasenspeicher, Spezialgläser <i>Spuren:</i> Dotierung bei YAG-Lasern							
Erbium	IR-absorbierende Gläser; <i>Spuren:</i> Er:YAG-Laser							
Thulium	<i>Spuren:</i> Aktivator in Leuchtstoffen, Spezialgläser							
Ytterbium	Yb ₂ Co ₁₃ Fe ₃ Mn-Magneten, Stahllegierungen <i>Spuren:</i> Yb:YAG-Laser							
Lutetium	<i>Spuren:</i> Szintillatormaterial, Lu-Granatleuchtstoff für LEDs							

Besonders jene SE, die Bestandteil von Magnetlegierungen sind, profitieren vom steigenden Bedarf. Dies gilt insbesondere für Nd und Sm, da beide Metalle den Hauptbestandteil der gebräuchlichsten und stärksten Dauermagneten darstellen (FeNdB- und SmCo-Legierungen). Zusätze wie Pr, Tb und Dy erreichen Gehalte von bis zu 8,2 Gew.-% und profitieren ebenfalls vom positiven Trend. Die SEE, die als Leuchtstoffe in Leuchtmitteln Anwendung finden, werden voraussichtlich unter der zunehmenden Verwendung von LEDs und der zurückgehenden Nachfrage leiden. Trotz aller Markttrends haben die 17 Elemente eines gemeinsam: Ihre Nachfrage wird derzeit ausschließlich durch Primärrohstoffe (Bergbau) gedeckt.

10.3.2. Versorgung und Produktion

Bei den SEE ist die Situation, die zur Entwicklung zahlreicher neuer Prozesse führte, völlig unerwartet aufgetreten. Im Hinblick auf Produktionskapazitäten spielt China die entscheidende Rolle. Im Jahr 2009 produzierte China etwa 120.000 t an SE-Oxiden (97 % der Weltproduktion). Die weltweiten Vorkommen beliefen sich zu diesem Zeitpunkt auf 99 Mio. t an SE-Oxiden, von denen 36,4 % auf China entfielen. ^[14] Weder Vorkommen noch Produktionskapazitäten haben sich seitdem nennenswert verändert. Die Weltproduktion lag 2017 bei 130.000 t, während sich die Vorkommen aufgrund neu entdeckter Lagerstätten auf 120 Mio. t beliefen (**Abbildung 4** und **5**). ^[15] Der chinesische Anteil an der Weltjahresproduktion sank zwar auf 78,8 %, aber an der grundlegenden Situation hat sich damit kaum etwas geändert. Unabhängig davon liegt zwischen den bekannten Lagerstätten (120 Mt) und der jährlichen Produktion (130 kt) ein Unterschied von drei Größenordnungen. Ausgehend von einem statischen Verbrauch wird schnell klar, dass die Versorgung für die nächsten Jahrhunderte gesichert sein müsste. Die Realität sieht indes anders aus.

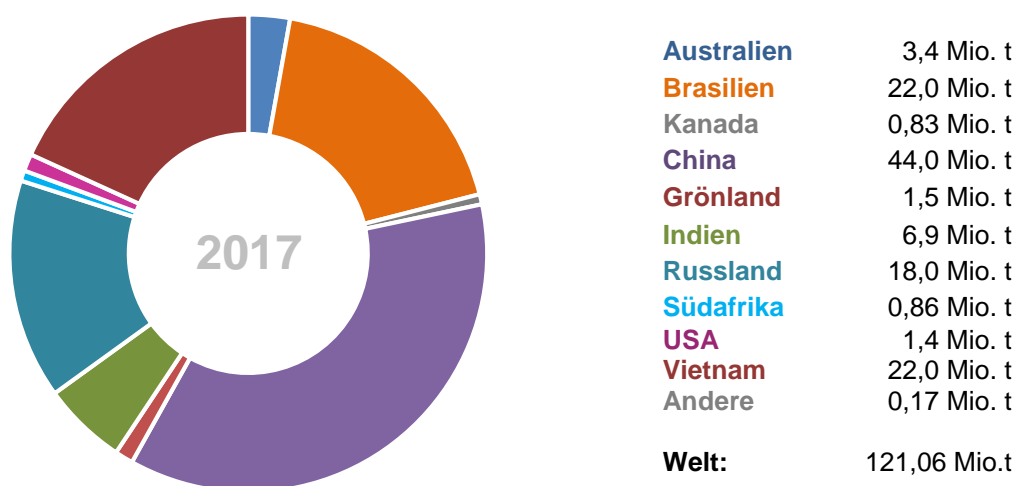


Abbildung 4: Geschätzte SE-Vorkommen in 2017. ^[15]

Statt den verfügbaren Vorkommen führt die ungleiche Verteilung der Produktionskapazitäten zum eigentlichen Versorgungsrisiko. Durch den großen chinesischen Anteil können sich lokale, handelspolitische Entscheidungen sehr stark auf den globalen Markt auswirken. Und genau dies geschah zwischen 2009 und 2011: Aufgrund eines gestiegenen Eigenbedarfs reduzierte China die Exportkontingente für SE schrittweise von 50.145 t an SE-Metallen (2009) auf 31.130 t (2012). ^[16] Zeitgleich wurde seitens der Regierung gegen den illegalen Abbau und die damit verbundenen erheblichen Umweltprobleme vorgegangen, indem SE-Exporte lizenziert und Ausfuhrsteuern erhoben wurden. ^[17,18]

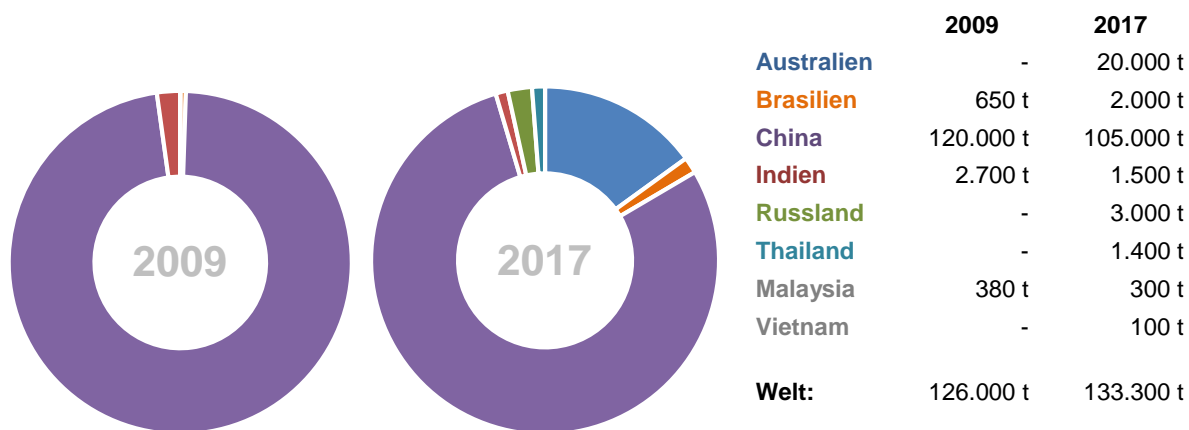


Abbildung 5: SE-Primärproduktion in 2009 und 2017. ^[14,15]

Packey und Kingsnorth schätzten, dass in diesem Zeitraum etwa 40-50 % der chinesischen SE-Produktion aus dem illegalen Abbau stammten. ^[19] Das chinesische Handelsministerium reduzierte daher die Anzahl der SE-exportierenden Unternehmen bis 2013 auf 28. ^[20] Unternehmen, die sich nicht vollumfänglich an die Umweltvorgaben hielten, verloren Teile oder alle ihre gewährten Exportkontingente. ^[18] Dies führte im Folgenden dazu, dass die tatsächlichen Exporte nicht einmal das verringerte, landesweite Exportkontingent ausschöpften. Die SE-Rohstoffpreise stiegen rasant und erreichten ihr Allzeitmaximum Ende 2011 (**Abbildung 6**).

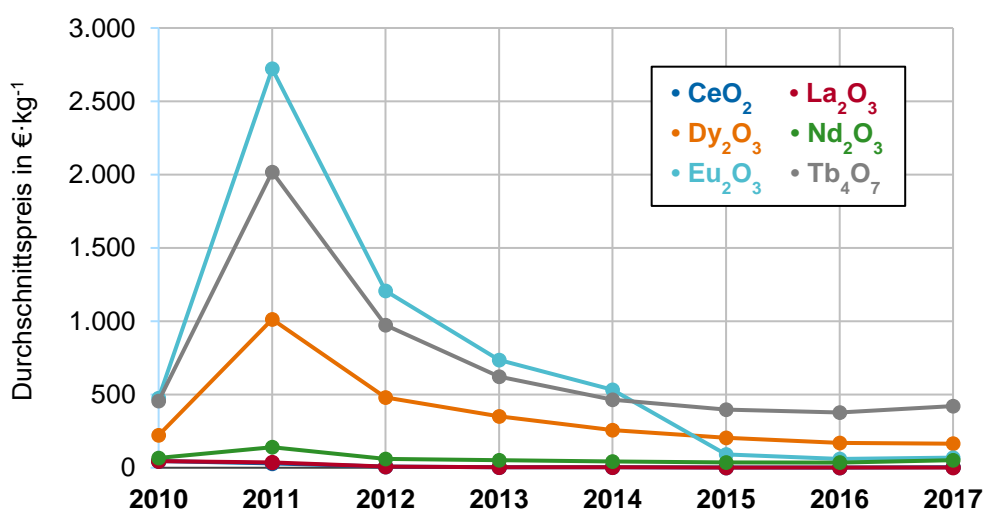


Abbildung 6: Durchschnittspreise für einige ausgewählte SE-Oxide zwischen 2010 und 2017. ^[15,18]

Besonders die Elemente Nd, Dy, Tb und Eu waren von dem Preisanstieg betroffen (**Abbildung 6**). Diese vier SE sind unverzichtbar für die Herstellung von Dauermagneten, Leuchtstoffen und Speziallinsen. Weltweit begannen daraufhin Unternehmen und Forschungseinrichtungen mit umfangreichen F&E-Programmen, um die Abhängigkeit von chinesischen Importen zu verringern. Im Fokus standen dabei neben der Exploration neuer Vorkommen die Substitution der SEE durch andere Metalle und das Recycling. Analog zu den Rohstoffpreisen stieg auch die Zahl wissenschaftlicher Publikationen zum Thema des „Rare Earth Recycling“ und erreichten ihr Maximum etwa drei Jahre später (**Abbildung 7**).

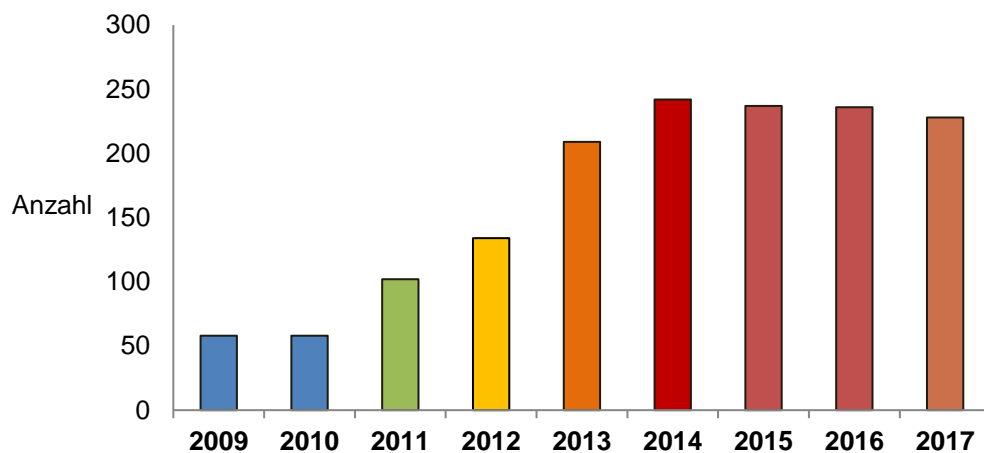


Abbildung 7: Wissenschaftliche Publikationen mit dem Thema „Rare Earth Recycling“ (Scifinder).

Die Forschung zum SE-Recycling führte zur Entwicklung zahlreicher neuer Verfahren, die diese Metalle aus verschiedenen Abfallströmen zurückgewinnen sollten, z. B. aus $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Magneten, Leuchtstofflampen oder NiMH-Akkumulatoren. ^[21–26,27,28,29] Jedes dieser Recyclingverfahren kann prinzipiell zu einem verantwortungsvolleren Umgang mit der Ressource „Seltene Erden“ beitragen, aber praktisch keines dieser Verfahren wurde bislang im industriellen Maßstab realisiert. Im Zuge der fallenden Rohstoffpreise in den Jahren nach 2011 wurden nahezu alle Recyclingverfahren, die sich mit der Aufarbeitung von EoL-Abfällen beschäftigten, unwirtschaftlich. Für Verbindungen wie Y_2O_3 , Eu_2O_3 und Dy_2O_3 sanken die Preise bis 2013 um mehr als 70 %. Es dauerte nur vier Jahre, damit eine Ausgangssituation, die zunächst die Entwicklung neuer Verfahren begünstigte, zum genauen Gegenteil wurde. Vergleichbares passierte im Primärrohstoffbereich. 2010 wurde die Mountain Pass-Mine in Kalifornien (USA) durch Molycorp wiedereröffnet, um die dortigen seltenerdreichen Bastnäsit- und Monazitvorkommen abzubauen. Schon fünf Jahre später wurde der Abbau wieder eingestellt, weil dieser unwirtschaftlich geworden war. Es gibt nur wenige Ausnahmen, in denen ein Verfahren erfolgreich am Markt etabliert werden konnte. So starteten beispielsweise Umicore und Solvay in 2009 ein Joint Venture, in welchem Solvay SE-Oxide aus Schlacken von Umicore zurückgewinnt. Die Schlacken sind ein Nebenprodukt aus der Aufarbeitung von verbrauchten NiMH-Akkumulatoren, aus denen Umicore Ni und Co für die Stahlerzeugung recycelt. ^[28,29]

Das ursprüngliche Ziel der Entwicklungsanstrengungen – die Importabhängigkeit zu verringern – wurde weltweit verfehlt. Die Entwicklung wirtschaftlicher Verfahren ist bedeutend erschwert worden, da sie nun einerseits mit den bestehenden großen Produktionsanlagen konkurrieren müssen, die SE im Tagebau abbauen, und andererseits mit den niedrigen Rohstoffpreisen kämpfen, die gegenwärtig wieder auf das Niveau von 2010 zurückgekehrt sind. Unter diesen schwierigen Bedingungen begann die Entwicklung des Recyclingverfahrens auf Basis der Feststoffchlorierung, und es wurde versucht, dieses Verfahren als nachhaltige und zugleich wirtschaftliche Alternative zum Stand der Technik zu etablieren. [23]

10.3.3. Primärrohstoffe

Die Primärquelle, aus der alle SE-Verbindungen nahezu vollständig gewonnen werden, sind die SE-Minerale. Jedes Recyclingverfahren muss demnach mit der Gewinnung aus den Primärrohstoffen konkurrieren. Vier Minerale tragen dabei zur Sicherung des SE-Bedarfs bei. Diese sind: Monazit-(Ce) $\text{Ce}(\text{PO}_4)$, Xenotim-(Yb) $(\text{Yb}, \text{Y}, \text{Er})\text{PO}_4$, Loparit-(Ce) $(\text{Na}, \text{Ce}, \text{Sr})(\text{Ce}, \text{Th})(\text{Ti}, \text{Nb})_2\text{O}_6$ and Bastnäsit-(Ce) $(\text{Ce}, \text{La})(\text{CO}_3)\text{F}$. Seit den 1980ern kamen noch die ionenabsorbierenden Tone dazu. [10] China verfügt dabei über die wirtschaftlich bedeutendsten Lagerstätten an leichten SE (Innere Mongolei) und schweren SE (Lognan und Guandong). [11] Außerhalb Chinas gibt es aber auch in den USA, Australien, Südafrika und Malaysia große Lagerstätten (**Tabelle 2**).

Tabelle 2: Eine Auswahl bedeutender SE-Lagerstätten (SE-Oxidgehalt in Gew.-%). [10,11]

	Bastnäsit		Tone		Monazit		Xenotim	
SE-Oxid-Gehalt	Bayun Obo, China	Mountain Pass, USA	Xunwu, China	Lognan, China	Mt. Weld, Australien	Guandong, China	Steenkampskraal, Südafrika	Malaysia
La_2O_3	23,0	33,2	43,3	1,8	25,5	23,0	20,7	0,5
CeO_2	50,0	49,1	2,4	0,4	46,7	42,7	45,8	5,0
Pr_6O_{11}	6,2	4,3	9,0	0,7	5,3	4,1	5,1	0,7
Nd_2O_3	18,5	12,0	31,7	3,0	18,6	17,0	17,7	2,2
Eu_2O_3	0,2	0,1	0,5	0,1	0,6	0,1	0,1	0,2
Tb_4O_7	0,1	<0,1	<0,1	1,3	0,1	0,7	0,2	1,0
Dy_2O_3	0,1	<0,1	<0,1	6,7	0,2	0,8	1,0	8,7
Y_2O_3	<0,1	0,1	8,0	65,0	0,4	2,4	4,2	60,8

Neben den SE-Mineralen enthalten die Erze noch die Gangart und verschiedene Begleitminerale, die in der Hauptsache aus Silikaten und Oxiden bestehen, z. B. Zirkon ZrO_2 , Rutil TiO_2 , Ilmenit FeTiO_3 oder Kassiterit SnO_2 . Weiterhin tauchen meist U und Th als Verunreinigungen auf. Monazit aus Australien enthält meist zwischen 4 und 8 Gew.-% Th und 0,01 bis 0,1 Gew.-% U. Das Gleiche gilt für die Lagerstätten in Indien (8-10 Gew.-% Th), den USA (0,02 Gew.-% Th, 0,002 Gew.-% U) oder die Vorkommen in Grönland (0,028 % U_3O_8). [4,5,10,30] Beide Elemente machen zusätzliche Prozessschritte

erforderlich, da diese von den SE durch Fällungsreaktionen getrennt und als Sonderabfall entsorgt werden müssen. Typischerweise startet die Aufarbeitung der Erze mit mechanischen und physikalischen Prozessschritten, und das erste Ziel besteht zunächst darin, ein Erzkonzentrat herzustellen. ^[6] Das Erz wird dafür gebrochen, gemahlen und verschiedenen Arten der Dichtentrennung zugeführt, z. B. auf Rütteltischen. Die silikatischen Verunreinigungen lassen sich über diesen Weg sehr einfach abtrennen. Begleitminerale wie Ilmenit werden über starke Magnetfelder abgetrennt. Nichtmagnetische Minerale werden flotiert, um sie zu entfernen. Das Endprodukt ist ein Erzkonzentrat mit einem sehr hohen SE-Gehalt. Monazitkonzentrate enthalten bis zu 95 Gew.-% SE-Oxide. ^[11] Bastnäsitzkonzentrate aus der Mountain Pass-Mine erreichen 68-72 Gew.-% SE-Oxide. ^[6] Die folgenden Schritte bestehen aus nasschemischen und Raffinierungsverfahren, die sowohl auf Primär- als auch Sekundärrohstoffe in ähnlicher Weise angewandt werden. Die Erzkonzentrate, und nicht die Erze, stellen folglich das Ausgangsmaterial dar, mit dem das RE-Recycling konkurrieren muss.

10.3.4. Sekundärrohstoffe

Aufgrund des breiten Anwendungsspektrums gibt es im Prinzip eine Vielzahl möglicher Ausgangsmaterialien, die für das SE-Recycling in Frage kommen. SE-Verbindungen können beispielsweise in Leuchtstofflampen, Lautsprechern, Windkraftanlagen, Elektromotoren, Poliermitteln oder Katalysatoren für die Herstellung von Styrol enthalten sein. Im Allgemeinen gibt es drei Arten von Abfall, die zu den Sekundärrohstoffen gezählt werden: End-of-Life-Produkte, End-of-Use-Produkte und Produktionsabfälle. Letztere werden gegenwärtig während des normalen Betriebs am Standort recycelt. EoL- und EoU-Produkte werden nach gesetzlichen Vorgaben entsorgt, die

End-of-Life-Produkte (EoL):

Ausgediente Konsumartikel, die nicht mehr funktionieren.

End-of-Use-Produkte (EoU):

Funktionierende Konsumartikel, die durch neuere Artikel ersetzt werden, z. B. Smartphones, TVs und Tablet-PCs.

Produktionsabfälle: Unvermeidbare Nebenprodukte, die entsorgt oder recycelt werden müssen, z. B. Indium-Zinn-Oxid (engl. ITO) bei der Herstellung von Touchscreens.

zwischen diesen beiden Abfallarten jedoch nicht unterscheiden. Daher gehören beide Abfallarten stets zum selben Abfallstrom. Das ideale Abfallmaterial für die Entwicklung eines Recyclingverfahrens sollte hohe SE-Gehalte aufweisen und nur geringe Mengen an Verunreinigungen enthalten. Es sollte einfach zu sammeln und gleichzeitig in großen Mengen verfügbar sein. Natürlich gibt es keinen Abfall, der alle Wünsche an das Ausgangsmaterial erfüllt. Die Sekundärrohstoffe fallen im Allgemeinen nicht an einem Ort, sondern dezentralisiert an. Es hängt stark davon ab, wie effektiv der Abfall gesammelt wird, ob größere Mengen zur Verfügung stehen oder nicht. Viele der seltenerdhaltigen Abfälle enthalten SE oft nur in solch geringen Mengen, dass ein effektives SE-Recycling nicht möglich ist. Dies gilt beispielsweise für YAG-Laser, LEDs, LCD-Displays oder Katalysatoren. Hier ist ein SE-Recycling nur als Nebenprodukt denkbar, während das Hauptaugenmerk des Verfahrens auf einem anderen, höher konzentrierten Wertmetall liegt. Selbst wenn das Ausgangsmaterial Bauteile mit höheren SE-Gehalten enthält, ist die Demontage oft zu teuer. Statt dem Sortieren oder Demontieren werden die

Abfallmaterialien in der Regel als Ganzes zerkleinert. Diese Vorgehensweise verringert den SE-Gehalt und damit auch die Chance, dass sich das SE-Recycling wirtschaftlich darstellen lässt. Insbesondere NiMH-Akkumulatoren und Permanentmagneten sind von diesem Problem betroffen. Selbst wenn eine Sortierung und eine Demontage stattfinden, gibt es bereits das nächste Problem. Die Sekundärrohstoffe enthalten meist größere Mengen an Verunreinigungen, die die Wirtschaftlichkeit eines Verfahrens stark belasten können. Zum Beispiel bestehen die $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Magneten zu über 60 Gew.-% aus Fe. Werden diese Magneten in einer Säure gelaugt, werden Fe und die SE gemeinsam gelöst. Die Laugung der Verunreinigung, Fe, erhöht dabei den Säureverbrauch bis auf das Fünffache. Im Vergleich zur Primärproduktion und den darin verwendeten seltenerdreichen Erzkonzentraten hat das SE-Recycling einen erheblichen Nachteil, wenn die Verfahren identische Behandlungsschritte umfassen.

Um die genannten Nachteile zu kompensieren, sind Anpassungen an den bestehenden Verfahren zwingend erforderlich. Eine Vielzahl wissenschaftlicher Artikel beschäftigt sich mit dem Problem, die Wirtschaftlichkeit des SE-Recyclings zu verbessern. Allerdings wurden die meisten neuen Verfahrensvorschläge im Zuge der fallenden SE-Rohstoffpreise sehr schnell unwirtschaftlich, und die aktuelle Recyclingquote (außerhalb Chinas) liegt daher nach wie vor bei unter 1 %. ^[31] Bei der Entwicklung von Recyclingverfahren muss immer ein Kompromiss geschlossen werden, da ein industrieller Prozess nur dann zu einem nachhaltigen Umgang mit den Ressourcen beitragen kann, wenn er zugleich wirtschaftlich ist. Aktuelle Forschungsbestrebungen konzentrieren sich aus diesem Grund auf diejenigen Sekundärrohstoffe mit den höchsten SE-Gehalten. Derzeit stehen vier Abfallströme im Fokus der Verfahrensentwicklung:

(i) $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Magneten bestehen aus einer Legierung und enthalten bis zu 35 Gew.-% SE-Metalle. Als Permanentmagneten in Windkraftanlagen und Elektrofahrzeugen sind die SE unverzichtbar für den Ausbau der Erneuerbaren Energien. ^[32] So sind auf den Rotorsegmenten einer 3 MW-Windkraftanlage nicht weniger als 500 kg dieser Magneten verbaut (**Abbildung 8**). ^[33] Die $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Legierungen erreichen mit $\sim 450 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-3}$ die derzeit höchsten Magnetischen Energiedichten $(\text{BH})_{\text{max}}$ und werden daher auch zur Herstellung von HDD-Festplatten, Mikrofonen und Lautsprechern verwendet. Ausgehend vom derzeitigen SE-Bedarf (**Abbildung 3**) und unter der Annahme, dass der durchschnittliche SE-Gehalt etwa 30 Gew.-% beträgt, werden jährlich schätzungsweise 180.000 t SE-Magneten produziert. Obwohl diese Menge mehr als ausreichend für ein effektives SE-Recycling ist, muss sich die Verfahrensentwicklung mit einer ganzen Reihe an Problemstellungen auseinandersetzen. Die Magneten sind Teil vieler verschiedener Produkte – meist elektrische Geräte – die zunächst einmal gesammelt und demontiert werden müssen, um das eigentliche Ausgangsmaterial für die Folgeschritte, die Magneten, zu erhalten. Die Forschergruppe um Bast et al. untersuchte beispielsweise, wie die Magneten unbeschädigt von den Rotorsegmenten entfernt werden können. ^[29] Hitachi veröffentlichte 2010 in einer Pressekonferenz, dass mit ihrem neuen automatisierten Verfahren erstmals die Magneten maschinell aus HDD-Festplatten abgetrennt werden können. ^[34] Dies war bis dahin ausschließlich durch manuelle Demontage möglich. Werden die Magneten vom Elektronikschrott getrennt, besteht das nächste Problem darin, dass sich nun alle Magnetarten im selben Abfallstrom befinden. Neben den FeNdB -Legierungen sind meist noch SmCo- und Bariumferritmagneten in diesen Magnetschrotten. Schmidt untersuchte, wie die SE-Magneten über die Sortierung nach der magnetischen Flussdichte von

den seltenerdfreien Bariumferritmagneten getrennt werden können. Mit dieser einfachen Methode lassen sich bereits 90 % der Magneten richtig sortieren. ^[35] Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Problemstellungen im Hinblick auf die Sammlung und Sortierung der SE-Magneten entweder gelöst sind oder in naher Zukunft gelöst werden. Dies macht die $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Magneten zu einem sehr vielversprechenden Ausgangsstoff für das zukünftige SE-Recycling.



Abbildung 8: $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Altmagneten ($5 \times 3 \times 2 \text{ cm}^3$) aus seiner Windkraftanlage.

(ii) **SmCo_5 und Sm_2O_{17} -Magneten** sind die zweitstärksten Permanentmagneten und erreichen magnetische Flussdichten BH_{max} zwischen 160 und $260 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-3}$. Im Vergleich zu den FeNdB -Legierungen sind sie beträchtlich teurer in der Herstellung, was an dem hohen Cobaltgehalt liegt. Der Vorteil dieser Legierungen sind die wesentlich höheren Curie-Temperaturen von $700\text{-}850 \text{ }^\circ\text{C}$, die eine Anwendung über $240 \text{ }^\circ\text{C}$ hinaus erlaubt. ^[11,36] Folglich kommen diese Magneten vor allem in Spezialanwendungen, wie dem Motorsport, zum Einsatz. Die SmCo -Legierungen bestehen ebenfalls zu etwa $\sim 33 \text{ Gew.}\%$ aus verschiedenen SE-Metallen, unter denen jedoch Sm mit Abstand die Hauptkomponente darstellt. Aufgrund der hohen Kosten und geringeren Flussdichte ist der Anteil dieser Legierungen am Gesamtaufkommen gering. Nur etwa 2 % der seltenerdhaltigen Altmagneten sind SmCo -Magneten, wodurch sich das Abfallaufkommen auf $\sim 2.000\text{-}3.000 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$ beläuft. ^[16] Es ist unwahrscheinlich, dass diese Menge ausreicht, um ein eigenes Recyclingverfahren zu etablieren. Zudem werden die SmCo -Legierungen im Allgemeinen nicht separat gesammelt. Sie treten in der Regel als Teil des $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Magnetschrotts in Erscheinung. Am sinnvollsten erscheint daher die gemeinsame Aufarbeitung aller seltenerdhaltigen Altmagneten. Im Hinblick auf des SE-Recycling teilen die SmCo -Magneten demnach das Schicksal mit den $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Magneten. Neben Sm und Nd bestehen die SE-Magneten noch aus weiteren SE-Metallen. Nd wird teilweise durch Pr substituiert. Dy und Tb werden $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Legierungen beigemischt, um die Temperaturstabilität (Remanenz B_r) zu erhöhen. Bei den SmCo -Legierungen erhöhen Gd und Ce sowohl die Temperaturstabilität als auch die Korrosionsbeständigkeit. Magnetabfälle enthalten daher immer eine Mischung der genannten SE-Metalle.

(iii) **Dreibandenleuchtstoffe** gehören zu den lumineszierenden Materialien, die typischerweise in Leuchtstofflampen eingesetzt werden. **Abbildung 9** zeigt den grundlegende Aufbau einer solchen Lampe. Die Leuchtstoffschicht auf der Innenseite des Glasmantels wird durch das UV-Licht im Inneren über Lumineszenz im sichtbaren Bereich zum Leuchten angeregt. Das UV-Licht stammt dabei vom Hg-Niederdruckplasma, das wiederum durch die emittierten Elektronen der Kathode angeregt wird und dabei auf zwei UV-Wellenlängen Photonen aussendet (185 und 254 nm). Der Begriff Dreibandenleuchtstoff verweist dabei auf die Tatsache, dass es sich immer um eine Mischung von Leuchtstoffen mit blauem, grünem oder rotem Emissionsspektrum handelt. Aus der Kombination der Leuchtstoffe und deren jeweiligen Spektren ergibt sich dabei die Emissionsfarbe des Lichts bzw. die Farbe der Leuchtstofflampe. **Tabelle 3** gibt einen Überblick über die gebräuchlichsten Dreibandenleuchtstoffe.

Tabelle 3: Eine Auswahl an Dreibandenleuchtstoffen.

Leuchtstoff		Emissionsfarbe
$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$	(YOE)	Rot
$\text{La}(\text{PO}_4):\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$	(LAP)	Grün
$(\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+})\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$	(CAT)	Grün
$(\text{Gd}^{3+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+})\text{MgB}_5\text{O}_{10}$	(CBT)	Grün
$\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$	(BAM)	Blau
$(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$	(ScAp)	Blau

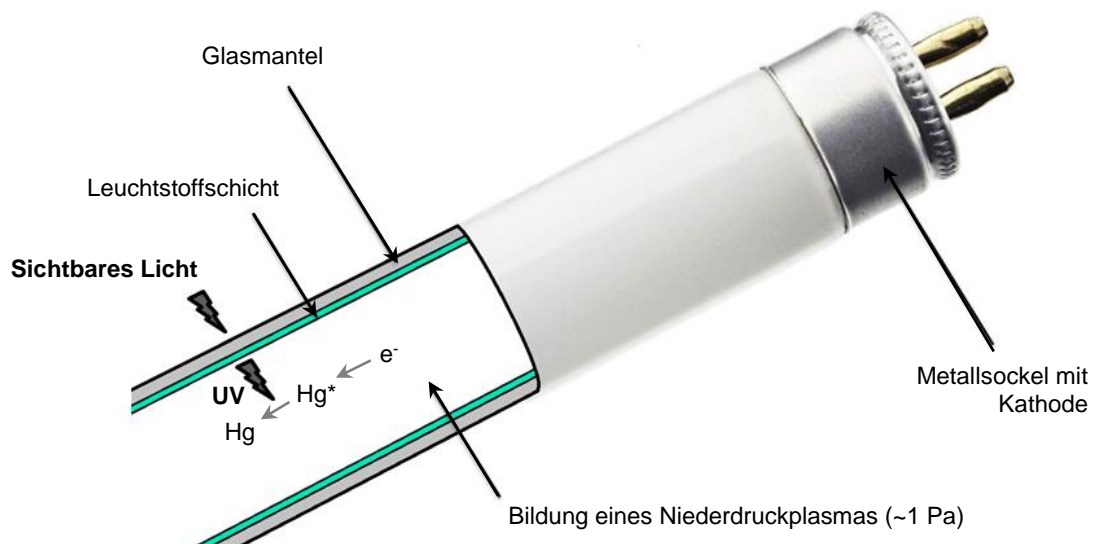


Abbildung 9: Struktur und Funktion einer Leuchtstofflampe.

Im Allgemeinen bestehen die Leuchtstoffe aus zwei Teilen: dem Kristallgitter und dem Aktivator, mit dem das Emissionsspektrum angepasst wird. Die Gitterkomponente wird mit den Aktivatoren dotiert, wodurch vom Aktivator nur geringe Mengen benötigt werden. Für das SE-Recycling ist dies wichtig, weil in den Dreibandenleuchtstoffen die SE zumeist als Aktivatoren dienen. Dabei sind Y und La jedoch Ausnahmen. Beide Elemente kommen in einem Rot- und einem Grünleuchtstoff als Gitterkomponente

vor. Davon wird vor allem Y in größeren Mengen verwendet, weil es nur einen roten Dreibandenleuchtstoff gibt, das Eu^{3+} -dotierte Yttriumoxid $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$. Dies ist einer der Gründe dafür, dass Dreibandenleuchtstoffe auch teurer sind als der hauptsächlich eingesetzte Halophosphatleuchtstoff $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{Cl}):\text{Sb}^{3+},\text{Mn}^{2+}$. Die Situation änderte sich 2009, als die EU die Verordnung EG 245 verabschiedete, die höhere Standards in der Lichtqualität einführt. [37] Der seltenerdfreie Halophosphatleuchtstoff ist nicht mehr in der Lage, diese neuen Standards zu erfüllen, und Hersteller wie Osram und Philipps müssen seitdem auf die Dreibandenleuchtstoffe zurückgreifen. Diese neuen Standards wirkten sich zuerst auf die Produktionsabfälle aus, deren SE-Gehalt innerhalb weniger Jahre stark anstieg. Der SE-Gehalt in den EoL-Leuchtstoffabfällen steigt ebenfalls, wenn auch langsamer, und erreicht teilweise mehr als 7 Gew.-%. Die EoL-Abfälle enthalten immer auch Hg in geringen Mengen, das bei der Entsorgung als Sondermüll mittels Vakuumdestillation abgetrennt werden muss. Diese Leuchtstoffabfälle bestehen immer aus einem Gemisch verschiedener Leuchtstoffe, Glasbruch und Metallstücken von den Lampensockeln. Der Gehalt der Dreibandenleuchtstoffe und damit auch der SE-Gehalt variieren dabei in einem sehr weiten Bereich. Insgesamt kommen sechs SEE in den Leuchtstoffen zum Einsatz, und diese tauchen in den Abfällen auch stets gemeinsam auf. 70-75 % des SE-Gehalts entfällt dabei auf das Y, das zusammen mit Eu^{3+} im Rotleuchtstoff vorkommt. Gd (2-3 %), Ce (8-10 %), Eu^{2+} (4-6 %) und Tb (4-6 %) sind die Aktivoren der Grün- und Blauleuchtstoffe. Darüber hinaus kommt noch La (5-10 %) als Gitterkomponente im Grünleuchtstoff $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ vor. [26,38,39] Im Hinblick auf die Verfügbarkeit sind die Leuchtstoffabfälle das mit Abstand beste Ausgangsmaterial für das SE-Recycling. Der Grund dafür liegt im enthaltenen Hg. Die Entsorgung als Sonderabfall erfordert die Abtrennung des Hg mittels Vakuumdestillation, was dazu führt, dass die Leuchtstofflampen separat in Wertstoffhöfen gesammelt werden. Der Nachteil der gesonderten Entsorgung führt dadurch zu einer besonders guten Verfügbarkeit des Ausgangsmaterials. Die EoL-Leuchtstoffabfälle fallen als weißes Pulver an, weil die ersten beiden Schritte der Entsorgung im Kappen der Metallsockel und dem Ausblasen der Leuchtstoffschicht bestehen. Demgegenüber bestehen Produktionsabfälle aus einer wässrigen Suspension, die aus dem Imprägnierungsschritt stammt, in welchem die Leuchtstoffschicht auf die Innenseite des Glasmantels aufgebracht wird. Wird das Wasser durch eine Trocknung entfernt, fallen auch die Produktionsabfälle als weißes Pulver an. Das Hauptproblem der Leuchtstoffabfälle besteht derzeit in den niedrigen SE-Rohstoffpreisen. SE werden meist in Form von SE-Oxiden gehandelt. Der durchschnittliche Preis für 1 kg Y_2O_3 liegt aktuell bei nur 3,3 US\$·kg⁻¹ (Reinheit: 99 %; FOB). [40] Die Preise für La_2O_3 (2,3 US\$·kg⁻¹) und CeO_4 (2,2 US\$·kg⁻¹) sind sogar noch geringer. [40] Folglich erzielen ~85 % der enthaltenen SE nur sehr niedrige Preise. Die verbleibenden 15 % bestehen aus den drei Elementen Tb, Eu und Gd, deren Werte bedeutend höher liegen, z. B. Eu_2O_3 mit 56,4 US\$·kg⁻¹ und Tb_4O_7 mit 458,6 US\$·kg⁻¹). [40] Allerdings kommen diese drei Elemente vor allem in den Grün- und Blauleuchtstoffen vor, die sehr säurebeständig sind. Dadurch ist deren Rückgewinnung chemikalienintensiv und teuer. Das SE-Recycling konzentriert sich daher vor allem auf die Produktionsabfälle, die oftmals SE-Gehalte von >20 Gew.-% erreichen können. Für das Recycling der EoL-Abfälle müssen die Verfahrensentwickler noch neue Wege finden, um unter den derzeitigen Bedingungen eine wirtschaftliche Aufarbeitung zu gewährleisten.

(iv) NiMH-Akkumulatoren sind der vierte vielversprechende Ausgangsstoff für das SE-Recycling. 2017 wurden allein 2.023 t dieser Akkumulatoren in Deutschland verkauft. [41] Die Elemente La, Ce, Pr und

Nd sind Teil der Anoden dieser Akkumulatoren und bestehen entweder aus einer AB₅- oder seltener aus einer AB₂-Legierung (A = SE und B = Ni, Co, Al). Die Mischung aus SE-Metallen (Mischmetall), die für die Herstellung der Anoden eingesetzt wird, besteht im Wesentlichen aus 50-55 Gew.-% Ce, 12-18 Gew.-% La und 12-18 Gew.-% Nd. ^[42] Manchmal ist auch noch Pr enthalten. Die NiMH-Akkumulatoren bestehen aus insgesamt neun Bauteilen (**Abbildung 10**). ^[43] Die Anode erreicht meist SE-Gehalte von >30 Gew.-%, aber der SE-Gehalt des EoL-Abfalls hängt stark davon ab, ob die NiMH-Akkumulatoren vom restlichen Batterieschrott getrennt und inwieweit diese demontiert werden. ^[42] Werden die Akkumulatoren als Ganzes zerkleinert, sinkt der SE-Gehalt schnell auf 2,5-10 Gew.-%. ^[16,44] Letzteres stellt leider den Stand der Technik dar, da nicht die SE-sondern die Übergangsmetalle Ni und Co im Mittelpunkt stehen. Das Akkumulatorrecycling gewinnt beide Metalle für die Edelstahlherstellung zurück. ^[16] Die Verfügbarkeit des Anodenmaterials ist daher ein Problem. Ein zukünftiges Recyclingverfahren muss zudem eine Lösung für beide Metallgruppen bereithalten, für die SE- und die Übergangsmetalle. Ein weiterer Grund für einen kombinierten Ansatz sind auch hier die derzeit niedrigen Rohstoffpreise für La und Ce (s. *Dreibandenleuchtstoffe*). Zwar liegt der Preis für Nd₂O₃ bei 50,7 US\$·kg⁻¹ (Reinheit: 99,5 %, FOB), aber der Nd-Gehalt der Anode ist im Vergleich zu La und Ce zu gering. Die Unternehmen Umicore und Solvay Rare Earths haben in den 2000er Jahren einen kombinierten Ansatz in die Tat umgesetzt, in dem diese Umicores bestehendes Batterierecycling erweitert haben. ^[28,29] NiMH-Akkumulatoren und Li-Ionen-Batterien – beide enthalten Ni und Co – werden gemeinsam pyrometallurgisch aufgearbeitet, um beide Metalle für die Stahlindustrie zu recyceln. Umicores Schmelzofen in Hoboken (Belgien) ist in der Lage, bis zu 7.000 t Batterieschrott pro Jahr aufzuarbeiten. ^[28] Die unedlen Metalle wie die SE verlassen diesen Prozess mit der Schlacke, die wiederum das Ausgangsmaterial für Solvays SE-Recycling darstellt. Die folgenden Schritte bestehen aus verschiedenen nasschemischen Methoden, u. a. sauren Aufschlüssen und Solventextraktion, um die SE aus der Schlacke und voneinander zu trennen. Obwohl damit ein SE-Recycling im industriellen Maßstab etabliert werden konnte, gibt es dennoch einige Nachteile bei diesem Vorgehen. Die Anodenlegierungen sind im Vergleich zu den Schlacken und im Hinblick auf das SE-Recycling der bei weitem attraktivere Ausgangsstoff. Die Schlacken enthalten alle unedlen Metalle aus beiden Batteriebauarten, die sich zudem in einer silikatischen Matrix befinden, die sich gemeinhin schlechter aufschließen lässt. Dazu kommen Zuschläge in Form von Schlackebildnern, und der SE-Gehalt liegt ebenfalls weit unter dem der Anodenlegierung. Dabei ist eine Abtrennung des pulverförmigen Anodenmaterials aus den grobzerkleinerten Akkumulatoren über eine Siebsortierung prinzipiell leicht möglich. Dies erfordert jedoch eine Sortierung des Batterieabfalls in die einzelnen Bauarten. Die NiMH-Akkumulatoren müssen als separater Stoffstrom verfügbar sein. Weiterhin besteht die Anodenlegierung in der Hauptsache aus Ni, für welches das Verfahren ebenfalls eine Form der Aufarbeitung bieten muss.

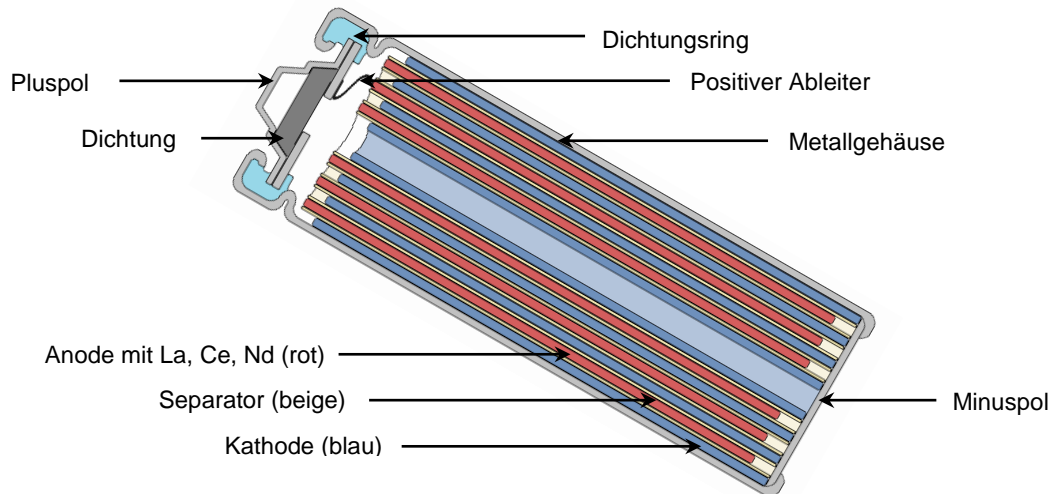


Abbildung 10: Aufbau eines NiMH-Akkumulators (Querschnitt, modifiziert nach ^[43]).

Der alternative Recyclingansatz besteht demnach in der Umkehr der Reihenfolge der Aufarbeitung: die SE-Metalle vor den Übergangsmetallen. Bislang gibt es jedoch dafür noch kein großtechnisches Verfahren. Dies liegt nicht zuletzt daran, dass dabei neue Problemstellungen gelöst werden müssten. Ni und Co müssen von den SE getrennt werden. Ausgehend von einer Lösung würde sich dies z. B. über eine Fällung realisieren lassen. Der Niederschlag müsste in diesem Fall jedoch frei von Schwefel, Chlor, Nitraten und Phosphaten sein, um eine nachfolgende pyrometallurgische Aufarbeitung der Übergangsmetalle zu ermöglichen. Dies wird aber gerade dann zu einem Problem, wenn für das Lösen der Metalle zuvor eine der Mineralsäuren verwendet wurde (HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 , und HNO_3). Dieser Umstand wird unterschätzt, weil sich aktuelle Recyclingansätze in der Hauptsache auf die Rückgewinnung der SE-Metalle konzentrieren. Die Verfahrensentwicklung muss jedoch eine Antwort auf das gesamte Recyclingproblem geben (ganzheitlicher Ansatz).

Der zukünftige Bedarfstrend bei den NiMH-Akkumulatoren hängt im Wesentlichen von der Produktion von Hybridfahrzeugen ab (HEV). Schätzungsweise 85 % der HEV, die 2016 gebaut wurden, waren mit NiMH-Akkumulatoren ausgerüstet, und 90 % aller in diesem Jahr gebauten Elektrofahrzeuge waren HEV. ^[45] Die Prognosen sagen indes einen sinkenden Marktanteil für die nächsten Jahre voraus, weil zunehmend Li-Ionen-Batterien die NiMH-Akkumulatoren in den HEV ersetzen. ^[45,46] Treten diese ein, dann wird der Marktanteil bei den HEV-Energiespeichern schrittweise von derzeit 85 % bis 2020 auf 65 % und bis 2025 sogar auf 10 % fallen. ^[45] Zumindest wird der Bedarf an NiMH-Akkumulatoren in anderen Anwendungen, wie den Haushaltsbatterien, annähernd konstant bleiben. ^[46] Insgesamt wird der Bedarf dennoch in den nächsten Jahren sinken.

10.3.5. Zwischenfazit: Ausgangssituation

Im Allgemeinen hat jeder Ausgangsstoff Vor- und Nachteile, unabhängig davon, um was für ein Verfahren es sich handelt. Diese gilt es herauszuarbeiten und gegeneinander abzuwägen. Die genaue Untersuchung aller potentiellen Abfallströme ist daher äußerst wichtig. Für das SE-Recycling wurde eine solche Untersuchung für die vier bedeutendsten Abfälle durchgeführt: Fe₁₄Nd₂B-Magneten, SmCo-Magneten, Dreiband-leuchtstoffe und NiMH-Akkumulatoren. **Tabelle 4** fasst noch einmal die wichtigsten Erkenntnisse zusammen.

Tabelle 4: Vergleich der Ausgangsmaterialien für das SE-Recycling.

Material	Abfallart	Form	SEE-Gehalt [Gew. %] ^{a)}	SEE-Abfall 2020 [t Abfall·a ⁻¹] ^{b)}	Separate Sammlung
Fe ₁₄ Nd ₂ B Magneten	EoL; EoU	Magnetschrott	15-33	300.000	Teilweise
	Produktion	Pulver, Suspension, Stücke	15-33	k.A. ^{c)}	Ja
SmCo Magneten	EoL; EoU	Magnetschrott	30-33	6.000	Nein
	Produktion	Pulver, Suspension, Stücke	30-33	k.A.	Ja
Dreibanden-leuchtstoffe	EoL; EoU	Weißes Pulver	0-8	25.000	Ja
	Produktion	Suspension	15-28	k.A.	Ja
NiMH-Akkumulatoren	EoL; EoU	Schrott oder Schlacke	2,5-10	50.000	Nein

^{a)} Schätzung aus einer Vielzahl analysierter Proben an der TU Bergakademie Freiberg

^{b)} Schätzung von ^[16]

^{c)} keine Angabe

Im Vergleich der verfügbaren Mengen liegen die SE-Magneten an erster Stelle, vor den Leuchtstoffen und den Akkumulatoren. Etwa 300.000 t an EoL-Magnetschrott mit einem SE-Gehalt zwischen 15 und 33 Gew.-% werden voraussichtlich 2020 anfallen (Durchschnitt 30 Gew.-%). ^[16] Andererseits sind diese Magneten Bestandteil einer großen Zahl verschiedener Anwendungen, hauptsächlich Elektrogeräte, was deren Sammlung sehr erschwert. Gleiches gilt für die SmCo-Magneten, da es für diese Magnetlegierung kein getrenntes Sammelsystem gibt. Bislang erzielen nur die Produktionsabfälle hohe Recyclingraten, aber die zu diesem Zweck eingesetzten pyrometallurgischen Verfahren sind für EoL-Abfälle ungeeignet. Diesen Verfahren fehlt die Möglichkeit, Verunreinigungen effektiv abtrennen zu können. ^[34,47–49] Das EoL-Recycling wird voraussichtlich auf nasschemischen Methoden basieren, wie sie bereits in der Primärrohstoffgewinnung zum Einsatz kommen. Trotz der Schwierigkeiten bei der Sammlung und Demontage sind die Magneten aufgrund des hohen Abfallaufkommens und des steigenden Bedarfs das wohl vielversprechendste Ausgangsmaterial. ^[9,16] Mit einem Aufkommen von 25.000 t ist der Abfallstrom bei den Leuchtstoffgemischen bedeutend kleiner. Dafür bieten diese im Hinblick auf die Verfügbarkeit einen sehr großen Vorteil. Durch das enthaltene Hg müssen Leuchtstofflampen separat als Sondermüll gesammelt werden. Weiterhin ist der Abfallstrom nach der destillativen Entfernung des Hg als feinkörniges weißes Pulver zugänglich. Eine mechanische Aufarbeitung des Materials entfällt daher ebenso. Nachteilig wirkt sich jedoch die Tatsache aus, dass es sich bei den EoL-Leuchtstoffabfällen stets um eine Mischung vieler Einzelleuchtstoffe handelt, deren

SE-Gehalt nur bei 0-8 Gew.-% liegt. Mit Y, La und Ce bestehen die Dreibandeneleuchtstoffe zudem vor allem aus SE mit niedrigen Rohstoffpreisen. Dies erklärt, warum sich Recyclingverfahren eher den höher konzentrierten Produktionsabfällen zuwenden. ^[24,39] In Zukunft wird der Bedarf nach Leuchtstofflampen durch den zunehmenden Einsatz von LEDs sinken. Zwar enthalten auch die LEDs einige SE (z. B. Y, Lu und Ce), aber in so geringen Mengen, dass eine Aufarbeitung auf absehbare Zeit nicht wirtschaftlich ist.

In 2020 werden sich die NiMH-Akkumulatorabfälle auf etwa 50.000 t belaufen. Der Batterieschrott unterliegt in Deutschland ebenfalls besonderen Bestimmungen. Bei der Sammlung wird jedoch nicht oder nur im begrenzten Umfang nach der Bauart sortiert, sodass die NiMH-Akkumulatoren mit anderen Primär- und Sekundärbatterien einen gemeinsamen Abfallstrom bilden. Nach der Zerkleinerung enthalten die Akkumulatorabfälle zwischen 2,5 und 10 Gew.-% SE-Metalle, was der Ausgangspunkt für ein zukünftiges SE-Recycling sein könnte. Bislang verhindern jedoch niedrige Rohstoffpreise ein effektives Recycling dieser Metalle. Zudem wird erwartet, dass die Nachfrage nach NiMH-Akkumulatoren aufgrund des vermehrten Einsatzes von Li-Ionenbatterien in den HEVs zurückgehen wird.

Nach der Untersuchung der einzelnen Abfallströme stellen SE-Magnete das aussichtsreichste Ausgangsmaterial für die Prozessentwicklung dar. Aufgrund der weit verbreiteten Verwendung in Elektrogeräten und der jüngsten Verbesserungen bei der Sortierung und Demontage sind derzeit große Mengen an EoL-Magneten verfügbar. Darüber hinaus wird die Nachfrage nach seltenerdhaltigen Magneten in Zukunft steigen und die "Versorgung" mit EoL-Abfällen sicherstellen.

10.4. Seltene Erden: Verfahrensziel

Bei der Entwicklung chemischer Verfahren muss zu Beginn ein möglichst konkretes Verfahrensziel definiert werden. Dabei geht es darum, welche Teile des Ausgangsmaterials zurückgewonnen werden sollen, was das Endprodukt sein soll und welche Komponenten entsorgt oder in andere Prozesse eingebracht werden sollen. Jede getroffene Entscheidung kann den Prozess in diesem frühen Stadium nachhaltig beeinflussen, aber nicht alle mit dieser Entscheidung verbundenen Konsequenzen sind in diesem frühen Entwicklungsstadium bereits sichtbar. Abhängig vom Ausgangsmaterial und der Zielkomponente sind beispielsweise andere Aufarbeitungsschritte notwendig. Die grundlegenden Schritte sind für Primär- und Sekundärrohstoffe sowie für edle und unedle Metalle in **Tabelle 5** festgehalten. Beide

Edelmetall: Metalle, die unter atmosphärischen Bedingungen stabil sind (z. B. Au, Cu, Pt). In der elektrochemischen Spannungsreihe stehen sie auf der positiven Seite.

Unedle Metalle: Metalle wie Zn, SE oder Li haben ein negatives elektrochemisches Potential. In der Natur kommen sie in oxidiert Form vor (z. B. als Salze). Diese Metalle reagieren mit O₂, manche sogar mit dem N₂ aus der Luft.

Rohstoffarten dienen als Ausgangsmaterial für die Gewinnung von Wertmetallen, aber während Erze gewöhnlich an einem Ort (Mine oder Tagebau) abgebaut werden, müssen die dezentralisierten anfallenden Abfallstoffe zunächst gesammelt werden. Nach der Sammlung oder dem Abbau müssen beide Rohstoffarten aufkonzentriert werden, um ein Zwischenprodukt mit einem möglichst hohen Wertmetallgehalt zu erzeugen. Dabei kommen neben den mechanischen (Brechen, Mahlen) auch physikalische (Magnetscheiden, Dichtentrennung) und chemische Methoden (Saure Laugung, Solventextraktion) zum Einsatz.

Tabelle 5: Die grundlegenden Aufbereitungsschritte in Abhängigkeit vom Wertmetall und der Rohstoffart.

Primärrohstoff		Sekundärrohstoff	
Edelmetall	Unedles Metall	Edelmetall	Unedles Metall
Abbau	Abbau	Sammlung	Sammlung
Konzentrierung	Konzentrierung	Konzentrierung	Konzentrierung
Reduktion	Raffinierung	Reduktion	Raffinierung
Raffinierung	Reduktion	Raffinierung	Reduktion
Produkt			

Edelmetalle lassen sich leichter zum Metall reduzieren als die sie umgebenden Verunreinigungen. Daher wird für Edelmetalle üblicherweise der Reduktionsschritt vor der Raffinierung durchgeführt. Letztere entfernt die verbliebenen Verunreinigungen aus dem Rohmetall und erzeugt auf diesem Wege hochreine Metalle. Für Cu besteht dieser Schritt u. a. in zusätzlichen Elektrolyseschritten, die das Cu in die angestrebte Reinheit überführen. Die umgekehrte Reihenfolge gilt für die unedlen Wertmetalle wie

Zn, Fe oder die SE. Die Verunreinigungen sind in der Regel edler als das Zielmetall. Damit es im Reduktionsschritt nicht zu einer Kontamination kommt, muss daher die Raffinierung zuerst durchgeführt werden. Die Verunreinigungen werden aus den Zwischenprodukten z. B. durch Solventextraktion oder mittels Ionenaustausch entfernt. Erst danach werden die Metallverbindungen - meist sind es die Oxide, Fluoride oder Chloride - durch Schmelzelektrolyse (Li, SE), carbothermische (Fe) oder metallothermische Verfahren (Sm) zu den Metallen reduziert. [13,50]

10.4.1. Endprodukt

Ausgehend von der Analyse der Abfallströme (10.3.5.) wurden die SE-Magneten als aussichtsreichster Ausgangsstoff ausgewählt. Da die elektrochemischen Potentiale aller SE im Bereich zwischen -1,991 V ($\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^0$) und -2,379 V ($\text{La}^{3+}/\text{La}^0$) liegen, gehören alle 17 Elemente zu den unedlen Metallen. Dementsprechend wird sich das neue SE-Recyclingverfahren in seiner grundlegenden Struktur an der rechten Spalte in **Tabelle 5** orientieren. In diesem Zusammenhang ist „SE-Recycling“ als Zielstellung zu allgemein formuliert. Das Verfahrensziel muss spezifiziert werden, und dafür müssen zunächst einige Fragestellungen geklärt werden. Die wohl wichtigste ist jene nach dem Endprodukt des Prozesses. Sollte der Fokus eher auf der Rückgewinnung intakter Magneten, auf dem Magnetpulver, auf einer Mischung von SE-Oxiden liegen, oder sollte das Verfahren sogar die einzelnen SEE gewinnen? Und wenn sich das Recycling auf die SEE konzentriert, sollen diese als Oxide, Metalle, Chloride oder Fluoride zurückgewonnen werden? Um eine fundierte Entscheidung treffen zu können, muss analog zur Analyse des Ausgangsmaterials eine Untersuchung zu den potentiellen (Zwischen-)Produkten durchgeführt werden. Die SE werden in der Hauptsache als SE-Oxide und im geringeren Umfang auch als SE-Metalle und SE-Legierungen gehandelt. Darüber hinaus sind auch einige Zwischenprodukte ein legitimes Verfahrensziel. So dienen die Fluoride, Chloride und/oder die Oxide der SE als Ausgangsstoff für die Herstellung der SE-Metalle. Wässrige Lösungen mit hohem SE-Gehalt können ebenfalls (und sind auch oft) das Endprodukt eines Recyclingverfahrens sein. Alle Prozesse, an deren Ende ein Zwischenprodukt steht, dienen allein dazu, einen bestimmten Teil der Prozesskette abzudecken. Solche integrierten Prozesse sind in der Verfahrensentwicklung eher die Regel als die Ausnahme.

Bei der Wahl des Endprodukts empfiehlt sich ein genauer Blick auf die unterschiedlichen Recyclingstrategien. Jeder Ansatz führt zu einem anderen Produkt und erfordert andere Aufbereitungsschritte. Für das SE-Recycling aus Permanentmagneten gibt es insgesamt drei Herangehensweisen (**Abbildung 11**). Die Forschergruppe um Bast et al. beschäftigte sich während der Arbeit an dem MORE-Projekt intensiv mit allen drei Strategien. [29]

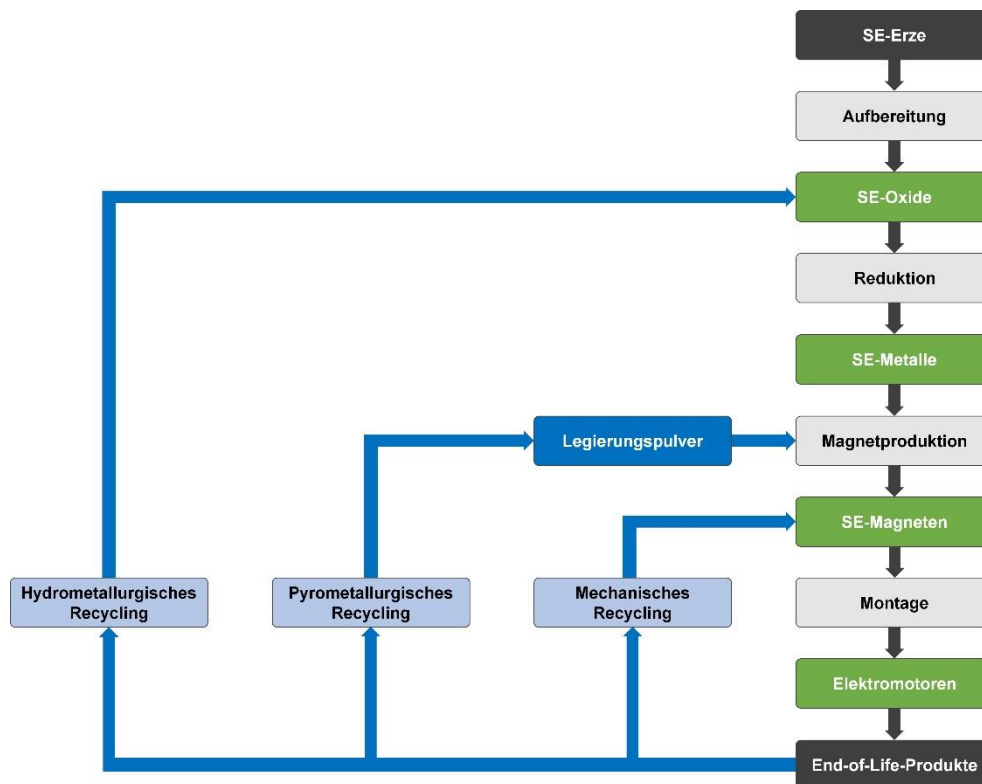


Abbildung 11: Strategien des SE-Magnetrecyclings (modifiziert aus ^[29]).

Das mechanische Recycling stellt im Hinblick auf die Prozessschritte, den Energieverbrauch und den Chemikalienbedarf die einfachste Art des SE-Recyclings dar. Die Strategie zielt darauf ab, die ganzen Magneten zu entfernen und bei der Montage neuer Elektromotoren wiederzuverwenden. Auf diese Weise entstehen nur sehr geringe Prozesskosten, aber dieser Vorteil geht zulasten der Flexibilität. Wenn die kompletten Magneten recycelt werden sollen, gelten sehr strenge Anforderungen. Zunächst sind nur Magneten geeignet, die unbeschädigt sind. Die separate Sammlung und die Demontage der Motoren werden dabei zu Schlüsselschritten, woraus sich jedoch gleich mehrere Probleme ergeben. Selbst mit der bestmöglichen Sammlung muss die Demontage der spröden Magneten dennoch manuell erfolgen, was die Durchsätze limitiert. ^[51] Die Magneten unterscheiden sich zudem stark in Größe, Form, Zusammensetzung und magnetischer Flussdichte. Die Wiederverwendung ist daher in der Regel auf jene Produkte beschränkt, aus denen sie ursprünglich ausgebaut wurden. Während der Lebenszeit eines Produktes erfährt jedoch das ursprüngliche Produkt gewöhnlich Verbesserungen hinsichtlich Design und Leistung. Die Altmagneten sind daher oft nicht mehr in der Lage, jene neuen, höheren Anforderungen zu erfüllen, die aus den Verbesserungen resultieren. Auf zerbrochene oder korrodierte Magneten lässt sich das mechanische Recycling ebenfalls nicht anwenden. Derjenige Anteil der Magnetabfälle, der diesen Ansprüchen genügt, ist zu gering, um EoL-Magneten industriell damit aufarbeiten zu können.

Das pyrometallurgische Recycling benötigt keine unbeschädigten Magneten als Ausgangsstoff. Die separate Sammlung und Demontage gehören jedoch auch bei diesem Ansatz zur Pflicht, wenn auch aus anderen Gründen. Pyrometallurgische Ansätze sind die Methode der Wahl für das Recycling von

Produktionsabfällen in der Magnetherstellung. Dementsprechend gibt es eine Vielzahl industriell etablierter Verfahren. ^[47–49] Nach dem Entfernen der Magneten werden diese gebrochen und zu einem feinen Pulver gemahlen. Danach wird das gewonnene Legierungspulver mit neuem Ausgangsmaterial vermischt, um neue Magneten herzustellen. Dabei wird stets bei 1.550 °C eine Schmelze erzeugt, die dem Recyclingansatz den Namen gibt. Im Vergleich zum mechanischen Recycling sind hier mehr Prozessschritte notwendig, aber dafür sind die Anforderungen an das Ausgangsmaterial weniger strikt. Das Hauptproblem besteht im Wesentlichen in der Entfernung von Verunreinigungen. Magnetschrotte enthalten immer Magneten, die korrodiert oder durch eine Ni-, Zn- oder Kunststoffschicht vor selbiger geschützt sind. Fehlsortierungen sorgen zudem immer wieder dafür, dass auch andere Magnetsorten in das Ausgangsmaterial gelangen. Die pyrometallurgischen Verfahren sind nicht in der Lage, alle Verunreinigungen zu entfernen, was deren Einsatz für das EoL-Recycling stark einschränkt. Zusätzliche Schritte, wie das Auflösen von Kunststoffbestandteilen in organischen Lösungsmitteln, versuchen dieses Problem zu lösen. ^[49] Der Erfolg dieser Gegenmaßnahmen ist jedoch begrenzt. Letztendlich ist die Qualität der Magnetlegierungen entscheidend. In diesem Zusammenhang werden gewöhnlich die Remanenz und die Koerzitivfeldstärke der Magneten als Schlüsselparameter gemessen, um bestimmen zu können, ob das Recycling erfolgreich war oder nicht. Die Remanenz B_R ist die magnetische Flussdichte, die ein Magnet ohne ein äußeres anliegendes Magnetfeld aufweist. Grob gesagt ist es ein Maß für die Stärke des Magneten. Die Koerzitivfeldstärke H_C ist ein Maß für die Fähigkeit des Magneten, einem externen Magnetfeld zu widerstehen, ohne demagnetisiert zu werden. Beide Parameter müssen hohen Anforderungen genügen. Beispielsweise gelten Remanenzverluste von 1-3 % bereits als Misserfolg. ^[29] Der Einsatz des pyrometallurgischen Recyclings bleibt damit auf die Aufarbeitung von Produktionsabfällen beschränkt. Da weder der mechanische noch der pyrometallurgische Ansatz eine Möglichkeit für die Aufarbeitung aller EoL-Abfälle bieten, bleibt nur das hydrometallurgische (oder nasschemische) Recycling.

Das hydrometallurgische Recycling zielt auf die direkte Rückgewinnung der SE aus den Magneten und beruht dabei auf den gleichen Aufbereitungsmethoden, die auch in der Primärproduktion zum Einsatz kommen. Obwohl diese Art des Recyclings die meisten Prozessschritte benötigt, sind die nasschemischen Verfahren prinzipiell für alle EoL-Abfälle geeignet. Dies schließt auch den zerkleinerten Elektronikschrott mit ein, wodurch sich die Abfallsammlung vereinfacht. Das Abfallmaterial wird einer Laugung unterzogen, um die SE in eine wässrige Lösung zu überführen. Diese Lösung wird gemäß **Tabelle 5** raffiniert, da die enthaltenen Verunreinigungen vor dem Reduktionsschritt abgetrennt werden müssen. Ohne an dieser Stelle zu tief ins Detail zu gehen; die Raffinierung besteht im Wesentlichen aus verschiedenen Reinigungsschritten (Solventextraktion, Ionenaustausch, Fällung), an deren Ende zumeist die SE-Oxide stehen. Diese können anschließend über die Schmelzflusselektrolyse oder die metallothermische Reduktion (Sm, Yb, Eu, Tm) in die jeweiligen Metalle überführt werden. Für die Herstellung hochreiner SE-Metalle (>99,9 %) werden die letzten Verunreinigungen (z. B. gebundener Sauerstoff) im Vakuum durch (Zonen-)Schmelzen, Sublimieren, Destillieren und/oder das SSE-Verfahren entfernt. ^[50] Das Herstellen der SE-Metalle erhöht die Prozesskosten beträchtlich, und es ist eher unwahrscheinlich, dass die lokal verfügbaren Abfallmengen diesen Aufwand rechtfertigen werden. Da die SE meist in Form der Oxide gehandelt werden, sind diese besser als Endprodukt geeignet. **Tabelle 6** gibt noch einmal einen Überblick zu den drei Strategien.

Tabelle 6: Vergleich der drei Recyclingstrategien.

Recycling	Ausgangs- material	Geeignete Abfallarten	Endprodukt
Mechanisch	Ganze Magneten	Produktion	Elektrogeräte
Pyrometallurgisch	Magnetpulver	Produktion	Magneten
Hydrometallurgisch	Magnetschrott	Produktion, EoL, EoU	SE-Oxide/-Metalle

An welcher Stelle fließt nun die Nachhaltigkeit in die Verfahrensentwicklung ein? Hydrometallurgische Verfahren verbrauchen größere Mengen an Chemikalien und generieren Abwässer. Beides beeinflusst sowohl die Prozesskosten als auch die Nachhaltigkeit des Recyclings. Jede Verringerung des Abwasseraufkommens führt zu einem saubereren Prozess und resultiert unweigerlich auch in geringeren Entsorgungskosten. Ein reduzierter Chemikalienverbrauch verringert die Kosten des Verfahrens und erfüllt durch einen verantwortungsvolleren Umgang mit den benötigten Ressourcen gleichzeitig die Vorgaben des Green Chemistry-Konzepts. Die Verfahrensentwicklung sollte immer nach solchen synergetischen Effekten suchen, bei denen Wirtschaftlichkeit und Nachhaltigkeit von denselben Anpassungen profitieren können. Die Untersuchung der Recyclingstrategien hat das Verfahrensziel betreffend zu zwei wichtigen Entscheidungen geführt: (i) Der hydrometallurgische Ansatz ist am besten für die Aufarbeitung der Fe₁₄Nd₂B-Alt magneten geeignet, und (ii) die SE-Oxide sind dabei das Endprodukt. Das enthaltene Fe wird nicht zurückgewonnen, spielt jedoch im Folgenden als Verunreinigung, die es abzutrennen gilt, eine große Rolle.

10.4.2. Erforderliche Prozessschritte

Ist das Endprodukt bestimmt, ist zu klären, welche Prozessschritte erforderlich sind, um dieses Produkt in der gewünschten Reinheit und Menge herzustellen. Das hydrometallurgische Magnetrecycling ist ein breites Forschungsfeld, das viele Informationen über die Aufarbeitung und die damit verbundenen Probleme bereithält. Obwohl sich die einzelnen Verfahren teilweise stark voneinander unterscheiden, stimmen die meisten von ihnen gut mit dem in **Abbildung 12** dargestellten groben Schema überein.

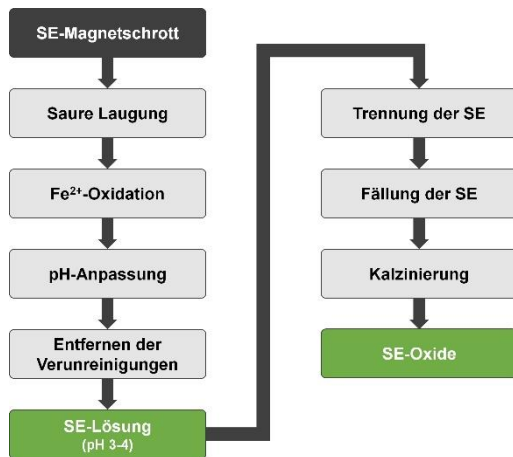


Abbildung 12: Schema der grundlegenden Prozessschritte des hydrometallurgischen Magnetrecyclings.

Demnach braucht das Verfahren mindestens sieben Schritte, um aus dem SE-Magnetschrott die SE-Oxide zu gewinnen. Jeden einzelnen Schritt im Detail zu erklären, geht weit über das hinaus, was notwendig ist, um die Grundlagen der Verfahrensentwicklung zu verstehen. An dieser Stelle sei daher auf die weiterführende Literatur verwiesen. ^[22,52] Stattdessen geht es um die Probleme, die sich aus dem Schema in **Abbildung 12** ergeben. Der dargestellte Ausschnitt der Prozesskette hat ein Endprodukt (SE-Oxide) und ein Zwischenprodukt (SE-Lösung). Beide sind in grün dargestellt. Die drei Prozessschritte zwischen beiden sind identisch mit der Primärrohstoffgewinnung aus den Erzen. Die eigentliche Herausforderung besteht also in der Herstellung des Zwischenproduktes, der SE-Lösung mit einem pH-Wert zwischen 3 und 4. Der erste nasschemische Schritt ist die Laugung, bei dem die Magneten in einer Mineralsäure aufgelöst werden, und es ist genau dieser Schritt, der nachfolgend die größten Probleme verursacht. Die saure Laugung führt immer zu einer stark sauren Lösung, die unabhängig von der verwendeten Mineralsäure neben den SE^{3+} -Ionen eine Mischung aus Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen enthält. Der pH-Wert der Lösung ist zu niedrig und muss für die Weiterverarbeitung auf 3-4 erhöht werden. Dies geschieht durch die Zugabe einer Base (z. B. $\text{NaOH}_{(s)}$), aber jede Erhöhung des pH-Werts über 2,5 hinaus führt unweigerlich zur Fällung von Fe-Hydroxidspezies. Wurde beispielsweise Salzsäure für den Aufschluss verwendet, fällt Akaganeit $\text{FeO}(\text{OH}, \text{Cl})$ aus. ^[23] Der schwefelsaure Aufschluss führt zur Fällung von Jarosit $\text{KFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ oder Schwertmannit $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6(\text{SO}_4) \cdot n\text{H}_2\text{O}$, während nach dem Einsatz von Salpetersäure Goethit $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$ ausfällt. Alle genannten Hydroxidspezies fallen, bevor die SE-Lösung den pH-Wert von 4 erreicht. Bei der unkontrollierten Fällung werden SE^{3+} -Ionen mitgerissen und dadurch zum Teil aus der Lösung entfernt. Diese Cofällung kann die SE-Ausbeute um bis zu 10 Prozentpunkte reduzieren. ^[23] Um SE-Verluste zu vermeiden, muss die Fe-Fällung daher langsam und kontrolliert durchgeführt werden. Zu diesem Zweck werden die Fe-Ionen durch einen Oxidationsschritt zunächst zu Fe^{3+} -Ionen vereinheitlicht. Durch Zugabe eines Oxidationsmittels (H_2O_2) oder elektrischen Strom wird Fe^{2+} quantitativ zu Fe^{3+} oxidiert. Dem schließt sich die Hydroxidfällung durch langsame Zugabe von OH^- -Ionen zur Lösung an. Selbst dann sind die Fe-Hydroxide schwer zu filtrieren, weil viele der gebildeten Feststoffpartikel sehr klein sind (1-2 μm). ^[23] Das Filtrat oder Permeat ist dann die SE-Lösung mit dem gewünschten pH-Wert. Der nächste Schritt

besteht in der Trennung der SEE voneinander. Seit den 1960ern wird dafür hauptsächlich die Solventextraktion genutzt. Die organische Phase besteht meist aus Kerosin, einem Modifizier zur schnelleren Phasentrennung (z. B. 1-Decanol) und dem Extraktionsmittel. ^[21] Als letztere kommen Chelatliganden auf Basis von Carbonsäuren (EDTA), phosphororganischer Säuren sowie deren Estern zum Einsatz. Typische phosphorhaltige Extraktionsmittel sind z. B. Tributylphosphat (TBP), Di(2-ethylhexyl)phosphorsäure (engl. DEHPA) oder Bis(2,4,4-trimethylpentyl)dithiophosphinsäure (Cyanex 302). Die effektivsten Extraktionsmittel sind organische Säuren, und die Solventextraktion ist aus diesem Grund stark vom pH-Wert der wässrigen Phase abhängig. Ist dieser zu niedrig ($\text{pH} < 3$), lassen sich die SE schlecht extrahieren, weil die zur Komplexbildung benötigten Säuregruppen der Liganden noch protoniert sind und daher nicht zur Verfügung stehen. ^[6,10,21,22] Der pH-Wert muss erhöht werden. Die Solventextraktion sowie alle folgenden Prozessschritte sind Stand der Technik. Von nun an folgen Primär- und Sekundärrohstoffe derselben Prozesskette, was prinzipiell die Zusammenführung der Verfahren ermöglicht, indem beide Prozessströme in denselben Extraktionsschritt eingebracht werden.

10.4.3. Zwischenfazit: Verfahrensziel

Bei der Entwicklung eines Verfahrens muss das Verfahrensziel präzise definiert werden, um unnötige Arbeiten weitestgehend zu vermeiden. Das Ausgangsmaterial, die $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Magnetten, können auf drei verschiedene Arten recycelt werden: mechanisch, pyrometallurgisch und hydrometallurgisch. Die Untersuchung der drei Strategien hat gezeigt, dass einzig der hydrometallurgische Weg in der Lage ist, die EoL-Magnetabfälle so aufzuarbeiten, dass sich mit den rückgewonnenen SE wieder Magnetten in der geforderten Qualität herstellen lassen. Andererseits erfordert diese Art des Recyclings viele Prozessschritte und verursacht in der Folge hohe Kosten. Die lokal anfallenden Magnetchargen werden mengenmäßig eine Rückgewinnung der SE-Metalle nicht erlauben. Sinnvoller ist es daher, nur einen Teil der Prozesskette abzubilden und die SE in ein Zwischenprodukt zu überführen. In diesem Zusammenhang sind die SE-Oxide oder die SE-Lösung mögliche Produkte des zukünftigen Recyclingverfahrens. Das Hauptproblem dieses Recyclingansatzes besteht im enthaltenen Eisen, das den Chemikalienverbrauch erhöht. Zudem verursacht es zusätzliche Probleme, da Fe-Ionen die pH-Einstellung und den Filtrationsschritt stören. Aus ökonomischen und ökologischen Gründen muss die Verfahrensentwicklung einen Weg finden, die Prozesskosten und den Chemikalienverbrauch zu senken. **Tabelle 7** fasst alle Aspekte der Zielsetzung zusammen.

Tabelle 7: Die gesetzten Verfahrensziele.

Kategorie	Ziel
Endprodukt	SE-Oxide; 99 % rein oder SE-Lösung; pH 3-4
Ansatz	Hydrometallurgisches Recycling
Wirtschaftlichkeit	Reduktion der Prozesskosten (Entsorgung, Chemikalien, Personal etc.)
Nachhaltigkeit	Reduzierter Chemikalienbedarf Geringerer Energiebedarf Weniger Prozessabwasser

10.5. Verfahrensdesign und -integration

Die Entwicklung eines Recyclingverfahrens bedeutet, die Lücke zwischen dem Ausgangsmaterial - dem Sekundärrohstoffe - und dem angestrebten Produkt so effektiv wie möglich zu schließen. Diese Aufgabe ist sehr anspruchsvoll, weil der Entwickler permanent in der Verantwortung ist, wichtige Entscheidungen zu treffen. Bei der Erarbeitung des Verfahrensschemas gilt es, aus einer Vielzahl von Methoden und Techniken die richtigen auszuwählen und aufeinander abzustimmen, damit letztendlich ein effektiver und wirtschaftlicher Prozess entsteht. Einige Grundregeln können hier helfen:

- (i) **Nutze bekannte Methoden:** Um einen schnellen Transfer des Laborverfahrens in die Industrie zu gewährleisten, sollte jeder neue Prozess aus so vielen etablierten Schritten (Stand der Technik) bestehen, wie möglich. Idealerweise sind keiner oder nur wenige Schritte völlige Neuentwicklungen. Je mehr unkonventionelle Methoden Teil des Verfahrensschemas sind, desto größer ist der zeitliche und finanzielle Aufwand, der der experimentellen Arbeit, der Optimierung oder den rechtlichen Angelegenheiten gewidmet werden muss.
- (ii) **Halte das Verfahren einfach:** Unternehmen werden bei der Arbeit an neuen Verfahren immer die einfachste Variante wählen, um eine schnelle Umsetzung in die Produktion zu gewährleisten. Wenn möglich, sollten neue Verfahren eher ein Add-on zu bestehenden Verfahren sein als etwas völlig Neues. Daher stehen meist inkrementelle Innovationen im Mittelpunkt, bei denen nur kleine Änderungen an den etablierten Prozessschritten erforderlich sind. Je komplexer die Prozessänderungen werden, desto höher sind die technischen und wirtschaftlichen Risiken (vgl. Infobox *Die vier Innovationsarten*).
- (iii) **Nutze, wo möglich, Abkürzungen:** Oft besteht das Problem darin, dass die Menge des verfügbaren Ausgangsmaterials schlicht zu gering ist, um die gesamte oder einen größeren

Teil der Prozesskette wirtschaftlich abzubilden. Dies gilt aufgrund des Sammel- und Trennproblems insbesondere für Recyclingverfahren. Bei der Verfahrensentwicklung dienen die etablierten industriellen Prozesse als Abkürzungen, die es ermöglichen, statt dem Endprodukt ein Zwischenprodukt herzustellen und zu verkaufen.

Jedes Verfahrensdesign sollte diese Grundregeln in gewisser Weise widerspiegeln. EoL-Magneten fallen weltweit in eher geringen Mengen an, wodurch es unmöglich ist, die gesamte Prozesskette nur auf Basis des Abfallstroms aufzubauen. Stattdessen konzentriert sich die Verfahrensentwicklung auf das Schließen der Lücke zwischen den SE-Magneten und der Primärproduktion. Dieses Ziel ist erreicht, wenn die Magneten gemäß **Abbildung 12** in eine SE-Lösung mit pH-Wert 3-4 überführt wurde. Die Verfahrensentwicklung konzentrierte sich daher auf die Schritte, die dazwischenliegen, um Kosten zu reduzieren. Zu diesem Zweck wurde die Feststoffchlorierung als Alternative zum sauren Aufschluss entwickelt. Ziel war es, damit die Probleme, die sich aus dem nasschemischen Aufschluss und dem hohen Fe-Gehalt ergaben, mit dieser Methode zu umgehen. Das Verfahren wurde als MagnetoRec-Prozess nach dem gleichnamigen Forschungsprojekt benannt.

Die vier Innovationsarten: ^[1]

Inkrementelle Innovationen ergeben sich aus kleinen Änderungen an bestehenden Komponenten (hier: Prozessschritte) und ihren Beziehungen. Das technische und wirtschaftliche Risiko ist gering.

Architekturelle Innovationen sind das Ergebnis struktureller Neuansordnungen bestehender Komponenten.

Modulare Innovationen ersetzen, entfernen oder fügen einzelne Komponenten hinzu.

Radikale Innovationen sind vollständige Neuentwicklungen. Sie bedeuten die größten technischen und wirtschaftlichen Risiken.

10.5.1. Der MagnetoRec-Prozess

Als alternative Aufschlussmethode sollte die Feststoffchlorierung die sonst obligatorische saure Laugung ersetzen und zeitgleich den Chemikalienverbrauch, die Abwassermenge und die Säurekonzentration in der SE-Lösung reduzieren. ^[53] Andernfalls lässt sich das Magnetrecycling unter den aktuellen Marktbedingungen nicht wirtschaftlich darstellen. Unkonventionelle Verfahren können solche drastischen Verbesserungen bewirken, aber das hat immer einen Preis, wie im Folgenden noch zu sehen ist. Die Aufgabe des Laugungsschrittes ist es, die SE aus dem Magneten heraus über eine Oxidationsreaktion in die wässrige Lösung zu überführen. Bei der Feststoffchlorierung kommt dafür jedoch keine Mineralsäure zum Einsatz. Stattdessen überführt die Feststoffchlorierung mit Chlorwasserstoffgas ($\text{HCl}_{(g)}$) die Metalle der $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Legierung in ihre jeweiligen wasserlöslichen Metallchloride. Das $\text{HCl}_{(g)}$ wird über eine thermische Zersetzung aus festem Ammoniumchlorid (NH_4Cl) erzeugt. Dabei entsteht gasförmiger Ammoniak ($\text{NH}_3_{(g)}$) als Nebenprodukt. Dieser verlässt den Reaktor gemeinsam mit nicht umgesetztem $\text{HCl}_{(g)}$, $\text{H}_2_{(g)}$ und $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ als Abgasstrom. Nach der Chlorierung bei

300 °C und einer Abkühlphase wird eine Acetat-Pufferlösung verwendet, um die gebildeten Metallchloride bei pH 3 zu lösen und so die Fällung der Fe-Hydroxide zu verhindern. Beide Prozessschritte führen schließlich zu einer pH-angepassten SE-Lösung, die für die weitere Behandlung (z. B. Solventextraktion zur Trennung von SE) zur Verfügung steht. Im Gegensatz zur sauren Laugung teilt das Verfahren den Aufschluss in zwei separate Schritte, Chlorierung und Auflösung, was mehrere Vorteile bietet:

- (i) **Chemikalienverbrauch:** NH_4Cl enthält 68 Gew.-% HCl , also beinahe doppelt so viel wie eine konzentrierte Salzsäure (36 Gew.-%). Allein dieser Umstand halbiert praktisch den Bedarf des Aufschlussmediums. Nicht umgesetztes $\text{HCl}_{(\text{g})}$ rekombiniert im abkühlenden Abgasstrom wieder mit $\text{NH}_{3(\text{g})}$. Das auf diesem Wege zurückgewonnene NH_4Cl kann im nächsten Chlorierungsschritt wiederverwendet werden. In diesem Schritt entsteht folglich kein Abfall.
- (ii) **Chemikalienkosten:** Neben dem höheren HCl -Gehalt ist das eingesetzte NH_4Cl zudem preiswerter als konzentrierte Salzsäure. Während der Feststoffchlorierung wird der Reaktoratmosphäre der $\text{HCl}_{(\text{g})}$ entzogen, so dass sich im Abgasstrom stets stöchiometrische Mengen an $\text{NH}_{3(\text{g})}$ befinden. Werden diese über einen Gaswäscher aus dem Gasstrom entfernt, wird eine hochreine NH_3 -Lösung als Nebenprodukt erhalten, deren Verkauf zur Verringerung der Chemikalienkosten beiträgt.
- (iii) **Abwasser:** Um die Fe-Hydroxidfällung zu vermeiden, wird der pH-Wert durch den Puffer auf 3 eingestellt. Dies verhindert gleichzeitig, dass sich in diesem Schritt stark saure Abwässer bilden können. Der Neutralisationsschritt entfällt ebenfalls. Der Acetatpuffer ist nicht konzentriert, sondern besteht nur aus einer verdünnten, biologisch abbaubaren Essigsäurelösung (3 Gew.-%).

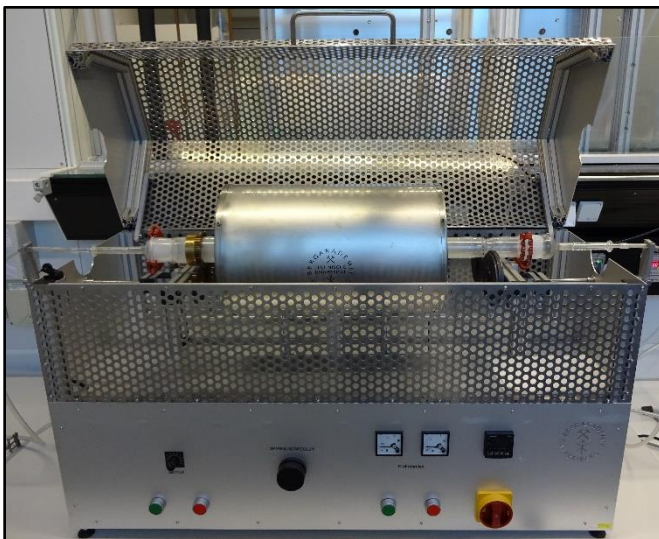
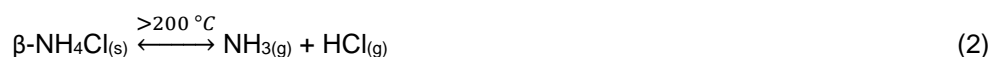


Abbildung 13: Inertgas-Drehrohrföfen für die Durchführung der Feststoffchlorierung.

Die Feststoffchlorierung umfasst nur einige wenige einfache Reaktionen. Die EoL-Magneten werden zuerst zu einem Pulver gemahlen und anschließend mit festem NH_4Cl vermischt. Die Mischung wird in den Reaktor, einen Drehrohrofen (**Abbildung 13**), eingebracht und auf eine Temperatur zwischen 225 °C und 325 °C erhitzt. Mit steigender Temperatur laufen dabei die folgenden Reaktionen ab:

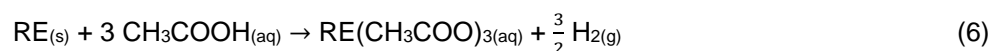
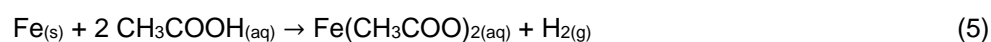


Bei 184 °C durchläuft NH_4Cl eine Modifikationsänderung, bei der sich die Kristallstruktur verändert, aber dies hat keinen Einfluss auf die nachfolgenden Reaktionen (**Gleichung 1**). Steigt die Temperatur über 200 °C, beginnt die merkliche Zersetzung des NH_4Cl in die gasförmigen Produkte NH_3 und HCl (**Gleichung 2**). Letzterer reagiert mit dem Magnetpulver und überführt die Metalle analog **Gleichung 3** und **4** in die Metallchloride. Im MagnetoRec-Projekt dienten dabei $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Magneten aus einer Windkraftanlage als Ausgangsmaterial (**Tabelle 8**). Neben Fe als Hauptbestandteil enthielt die Legierung die beiden SE Nd und Dy mit einem Gesamtgehalt von 34,1 Gew.-%. Entsprechend entstanden im Chlorierungsschritt drei feste, gut wasserlösliche Metallchloride (FeCl_2 , NdCl_3 und DyCl_3) mit Ausbeuten von bis zu 85 %.

Tabelle 8: Zusammensetzung der $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Magneten.

Element	Gehalt in Gew.-%
Fe	65,6
Nd	29,3
Dy	4,8
B	0,3

Ursprünglich war der Acetatpuffer dafür bestimmt, eine Fe-Hydroxidfällung während des Lösens der Metallchloride zu verhindern, aber die enthaltene Essigsäure trug überdies auch zum Aufschluss der Magneten bei, indem sie die SE-Ausbeute erhöhte. ^[25] Neben dem Lösen der Chloride finden dabei zwei zusätzliche Reaktionen statt: Die Laugung von nicht-umgesetztem Magnetpulver (**Gleichungen 5** und **6**) und die Zementation (**Gleichung 7**): ^[53]





In **Gleichungen 5** und **6** werden die Metalle Fe, Nd und Dy durch die Essigsäure gelöst und in wasserlösliche Metallacetate überführt. Zeitgleich findet eine Redoxreaktion statt, in der Fe^{2+} -Ionen die SE-Metalle zu Nd^{3+} - und Dy^{3+} -Ionen oxidieren. Die Fe^{2+} -Ionen werden dabei zu metallischem Fe reduziert. Die Zementation allein erhöht die SE-Ausbeute um bis zu 7 Prozentpunkte.^[25,54] Die Pufferlaugung stellt schließlich die angestrebte seltenerdhaltige Lösung mit dem benötigten pH-Wert her. Eine Fe-Hydroxidfällung findet nicht statt. Dadurch entfallen die folgenden Schritte, um Fe ohne SE-Verluste aus der Lösung zu entfernen. Die Fe^{2+} -Ionen sollten jedoch möglichst entfernt werden, z. B. als $\text{FeS}_{(\text{s})}$ durch eine Sulfidfällung. Gemäß **Abbildung 14** vereinfacht der Einsatz der Feststoffchlorierung den Prozess erheblich.

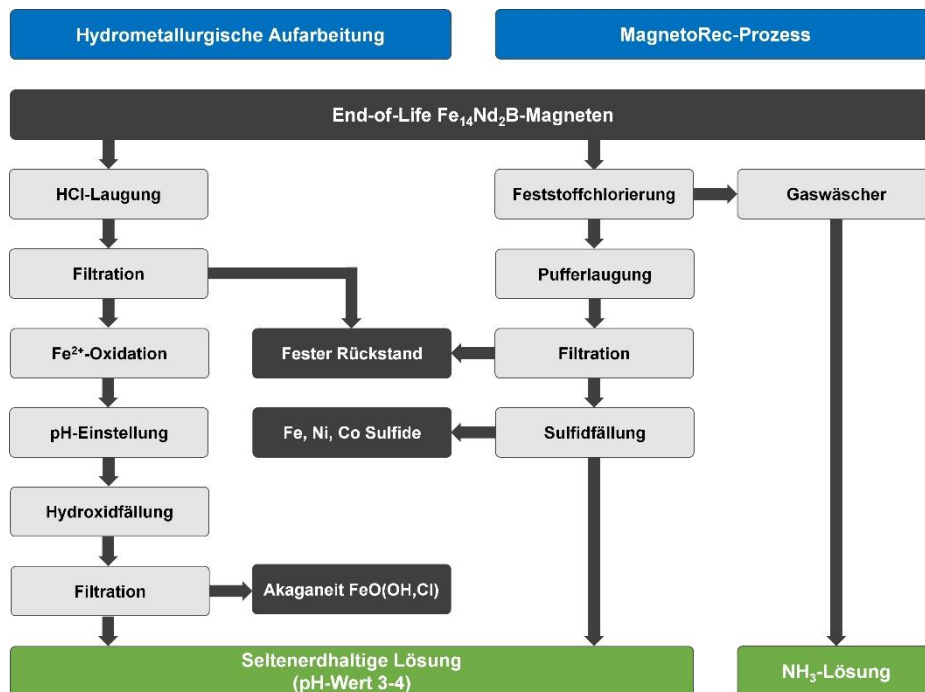


Abbildung 14: Vergleich der konventionellen Salzsäurelaugung mit der Feststoffchlorierung des MagnetoRec-Prozesses.

Neben den Metallchloriden lässt sich eine NH_3 -Lösung als Nebenprodukt gewinnen, deren Reinheit über 99,9998 % liegt. Nebenprodukte können zu einem Problem werden, wenn der Produktionsstandort keine Möglichkeit zur Weiterverarbeitung bietet und längere, kostenintensive Transportwege notwendig werden. Dies kann im Ernstfall dazu führen, dass Nebenprodukte entsorgt werden müssen. Allerdings ist NH_3 eine Plattformchemikalie, die in der Produktion von Stickstoffdüngern, Harnstoff, Harzen, Salpetersäure und vielen organischen Verbindungen (Amine, Amide, Cyanide, Nitrate, Hydrazin) verwendet wird. Die erhaltene Lösung stellt daher ein *verkaufsfähiges* Nebenprodukt dar, dessen Erlös zu den niedrigeren Chemikalienkosten beiträgt. Um zu evaluieren, in welchem Umfang der neue

Prozess die Wirtschaftlichkeit und Nachhaltigkeit im Vergleich zum Stand der Technik verbessert, muss dieser jedoch zuvor optimiert werden (s. 10.6.). Allerdings zeigten die ersten Kostenabschätzungen, dass die Verwendung von NH_4Cl als Aufschlussmedium ein kostengünstigeres SE-Recycling ermöglichen wird.

10.5.2. Integration von Verfahren

Die Möglichkeiten für die Integration neuer Verfahren in die bestehende, industrielle Produktion sind vielfältig. Es sind viele Kombinationen denkbar, weil industrielle Prozesse unabhängig davon, ob Primär- oder Sekundärrohstoffe verarbeitet werden, auf denselben oder ähnlichen Methoden und Techniken beruhen. Die grundlegenden Kombinationen zeigt **Tabelle 9**. Neue Prozesse im Zusammenhang mit der Primärproduktion können bestehende Recyclinganlagen nutzen und umgekehrt. Werden auf diesem Wege aus Sekundärrohstoffen Produkte gewonnen, deren Qualität der Primärproduktqualität entspricht, kann von Recycling gesprochen werden. Eine solche Aufarbeitung von Abfallströmen ist wünschenswert, wird aber selten wirklich erreicht. Neben dem Recycling sind meist andere Arten der Rückgewinnung vorherrschend.

Tabelle 9: Integration von Verfahren mit unterschiedlichen Ausgangsmaterialien.

Primärrohstoffe		Sekundärrohstoffe	
Edelmetalle	Unedle Metalle	Edelmetalle	Unedle Metalle
Abbau	Abbau	Sammlung	Sammlung
		Konzentrierung	Konzentrierung
		Reduktion	Raffinierung
		Raffinierung	Reduktion
		Produkt	

Neben dem Recycling kann die Verfahrensentwicklung auch zum Down-, Up- und Transcycling führen. Zwar stellt das Recycling immer die Methode der Wahl da, aber ein Downcycling ist oft wirtschaftlicher, weil es hilft, kostenintensive Raffinierungsschritte zu vermeiden. Auch hier bestimmt das wirtschaftlich Machbare die Art des zu implementierenden Prozesses. Im Hinblick auf die Aufarbeitung von Abfallströmen erfüllen alle vier Optionen das Green Chemistry-Konzept, indem sie Umweltverschmutzung vermeiden und nichterneuerbare Ressourcen schonen, allerdings in sehr unterschiedlichem Umfang (s. Infobox).

Recycling: Der Prozess gewinnt ein Produkt in Primärproduktqualität, wodurch eine unbegrenzte Wiederverwendung möglich wird. Das Aluminiumrecycling erfüllt beispielsweise dieses Kriterium, sofern der Abfall nur aus einer Quelle stammt und sich die Verunreinigungen dadurch in Grenzen halten. ^[12]

Transcycling: Der Prozess gewinnt ein Produkt von vergleichbarem Wert, aber mit einer anderen Funktion. Wie bereits erwähnt, werden Ni und Co von Umicore aus NiMH-Akkumulatoren zurückgewonnen und zu Edelstählen weiterverarbeitet. ^[27,54]

Downcycling: Das Abfallmaterial wird durch das Verfahren in ein Produkt geringerer Qualität und Funktionalität überführt (im Vergleich zum ursprünglichen Primärprodukt). Zum Beispiel enthält Karosseriestahl von Autos oft Cu und Sn als Verunreinigung. Anstatt beide Metalle aufwendig zu entfernen, wird der Fahrzeugstahlschrott zu Baustahl umgeschmolzen, bei dem die Reinheitsanforderungen weniger streng sind. ^[55]

Upcycling: Produktions-, EoL- oder EoU-Abfälle werden zu neuen Produkten mit einem höheren Wert, aber anderer Funktionalität. Die Platingruppenmetalle können hier als Beispiel dienen, wenn alter Schmuck in Industrie- und Autokatalysatoren überführt wird.

Der MagnetoRec-Prozess und die Feststoffchlorierung wurden entwickelt, um ein vollständiges Recycling der SE zu realisieren. Wie bereits erwähnt, sind die sammelbaren Stoffströme voraussichtlich zu gering, um die gesamte Prozesskette dafür aufzubauen. Daher muss das Magnetrecycling in ein oder mehrere industrielle Prozesse integriert werden, um wirtschaftlich zu sein. Entsprechend muss der MagnetoRec-Prozess lediglich die Lücke zwischen EoL-Magneten und konventioneller SE-Produktion schließen. In diesem Zusammenhang ist der Prozess eher als eine Ergänzung zur industriellen Produktion zu verstehen, die die Magneten als sekundäre SE-Quelle erschließt. **Abbildung 15** zeigt ein grobes Schema, wie Prozesse kombiniert werden können, um das Magnetrecycling zu integrieren. Abgesehen von den EoL-Magneten wird NH_4Cl als zweiter Ausgangsstoff für den Chlorierungsschritt benötigt. Im Prinzip ließen sich die Chemikalienkosten weiter reduzieren, wenn das NH_4Cl von Produktionsabfällen verwendet werden kann. In der Polysilanproduktion wird entstehende Salzsäure während des Polymerisationsschritts mit einer NH_3 -Lösung neutralisiert. ^[55] Das so gewonnene NH_4Cl verlässt den Prozess als Produktionsabfall und wird entsorgt. Stattdessen könnte es der Feststoffchlorierung zugeführt werden (Upcycling).

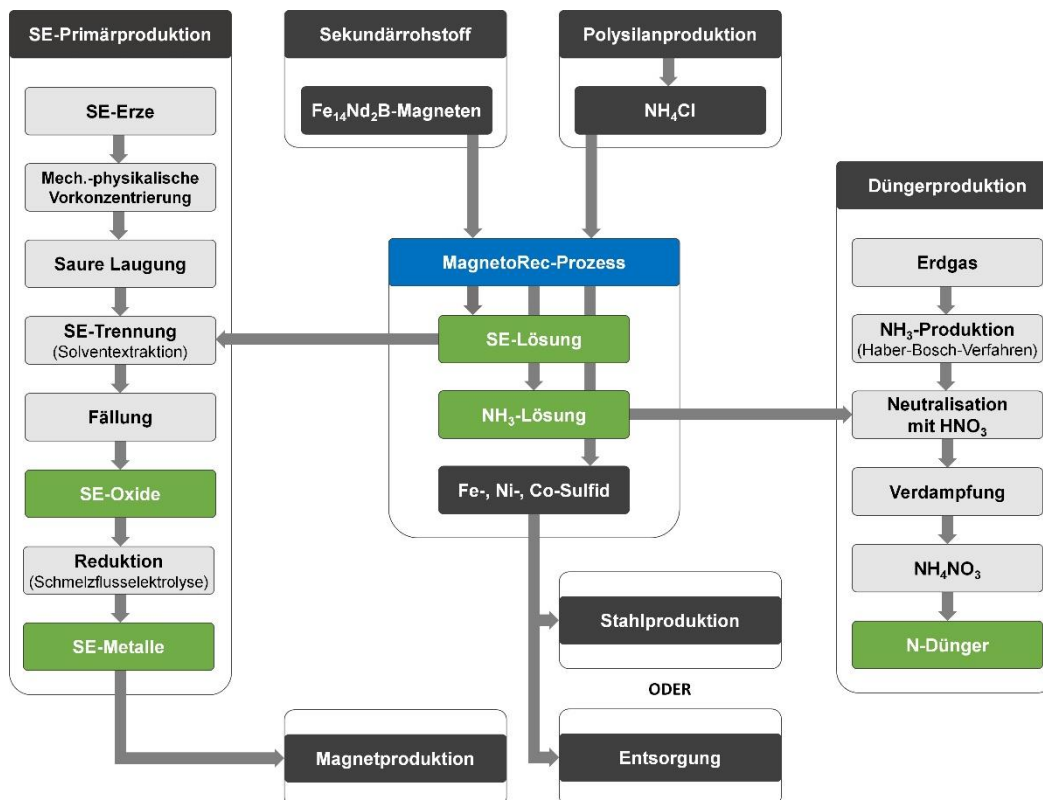


Abbildung 15: Ein grobes Schema, wie der MagnetoRec-Prozess mit der Feststoffchlorierung in industrielle Verfahren integriert werden kann.

Der MagnetoRec-Prozess erzeugt drei verschiedene Produkte: die SE-Lösung (pH 3-4), die hochreine NH_3 -Lösung und die Sulfide FeS , CoS und NiS . Die Metalle Ni und Co stammen einerseits von der Ni -Schicht, die $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Magneten manchmal umgibt (Korrosionsschutz) und andererseits von fehlsortierten SmCo -Magneten. Die Sulfide können, sofern sie chlorfrei sind, geröstet werden. Die entstandenen Metalloxide können dann zur Stahlerzeugung dienen (Transcycling). Bei Anwesenheit von Chlor ist jedoch damit zu rechnen, dass die Metallsulfide entsorgt werden müssen, wenn die Aufarbeitung zu teuer wird. Auch wenn das Recycling immer im Vordergrund stehen sollte, werden Reststoffe gewöhnlich entsorgt, wenn diese Option wirtschaftlicher ist. Die NH_3 -Lösung kann beispielsweise in der Düngemittelproduktion Anwendung finden. Wird diese zur Neutralisation von Salpetersäure eingesetzt, entsteht NH_4NO_3 , ein kommerzieller Stickstoffdünger (Transcycling). Da NH_3 eine Plattformchemikalie ist, sind an dieser Stelle auch andere weiterverarbeitende Prozesse denkbar. Die Wiederverwendung in der Polysilanherstellung ist ebenso denkbar (Recycling). Das Hauptprodukt, die SE-Lösung, wird in den Raffinierungsteil der SE-Primärproduktion eingespeist. An dieser Stelle vereinen sich Magnetrecycling und etablierte Prozesskette. Die daraus resultierenden SE-Metalle können zur Herstellung neuer Permanentmagneten verwendet werden (Recycling). Der MagnetoRec-Prozess mit all seinen Edukten und Produkten wird damit in vier verschiedene Prozessketten (Polysilane, Düngemittel, SE-Metalle, Stahl) integriert.

10.6. Optimierung

Im Allgemeinen geht es bei der Optimierung darum, das Minimum oder Maximum einer Zielgröße durch das Variieren von Einflussgrößen, von denen diese abhängt, zu bestimmen. Bei chemischen Reaktionen werden meist Reaktordurchsätze, Ausbeuten oder Selektivitäten maximiert. Das Gegenteil trifft auf Verweilzeiten und experimentelle Fehler zu, bei denen ein Minimum bestimmt wird. Typische Einflussgrößen, Faktoren genannt, sind beispielsweise die Menge der Edukte, die Konzentration des Aufschlussmediums, die Verweilzeit oder die Temperatur. Die Optimierung jedes einzelnen Prozessschritts ist ein essentieller und aufwendiger Teil der Verfahrensentwicklung. Die Art und Weise, wie diese durchgeführt wird, ist für den Erfolg des gesamten Verfahrens entscheidend. Auch hier können einige Richtlinien helfen, um zu entscheiden, welche Methode für ein bestimmtes Optimierungsproblem am besten geeignet ist.

10.6.1 Methoden

Es gibt zwei grundlegende Methoden: (a) die sequentielle und (b) die simultane Optimierung.^[56,57] Sequentielle Methoden nutzen experimentelle Algorithmen, bei denen Experimente nach einem iterativen Schema durchgeführt werden, bis das Optimum gefunden ist. Simultane Methoden haben immer eine feste Anzahl an Experimenten, deren Zahl im Wesentlichen vom gewählten Versuchsplan, der Anzahl der Faktoren und den Faktorstufen abhängt. Danach wird ein mathematischer Algorithmus genutzt, um eine Modellgleichung an die experimentellen Ergebnisse anzunähern. Das Modell schätzt die Zielgröße unter den gewünschten Bedingungen, und aus ihr wird auch die Lage des Optimums bestimmt. Die bekannteste und meist genutzte Methode nennt sich One-factor-at-the-time. Hierbei wird die Zielgröße optimiert, indem ein Faktor nach dem anderen variiert wird, während alle andere Faktoren jeweils konstant gehalten werden. Diese Methode erfordert meist nur wenige Experimente, aber kann keine Wechselwirkungen zwischen den Faktoren berücksichtigen. Folglich wird mit dieser Methode oft das globale Optimum verfehlt und stattdessen nur ein lokales Optimum bestimmt. Wird beispielsweise die Temperatur um 10 K erhöht, steigt die Reaktionsgeschwindigkeit um den Faktor 2-3, während sich die Reaktionszeit im gleichen Maße reduziert (van't Hoffsche Regel). Zeit und Temperatur können dadurch nicht unabhängig voneinander variiert werden. Sie wechselwirken miteinander. Mit der One-factor-at-the-time-Methode, die unabhängige Faktoren voraussetzt, wird dadurch unweigerlich ein falsches, ein scheinbares Optimum bestimmt. Mehr noch, dieser Fehler bleibt in der Regel unerkannt, resultiert jedoch in geringeren Ausbeuten und ungünstigeren Reaktionsbedingungen. **Abbildung 16** verdeutlicht den Sachverhalt für (A) den Fall ohne Wechselwirkung und (B) mit Wechselwirkung. In beiden Fällen wird dieselbe Methode angewandt: Zunächst wird Faktor 1 über sechs Experimente hinweg variiert und Faktor 2 konstant gehalten. Das Experiment mit dem höchsten Wert der Zielgröße dient als Startpunkt für Phase zwei. Nun wird Faktor 2 variiert und Faktor 1 konstant gehalten. Mit unabhängigen Faktoren (**Abbildung 16A**) wird das globale Optimum gefunden, und im Fall, das beide Faktoren miteinander wechselwirken, stattdessen nur ein lokales Optimum (**Abbildung 16B**).

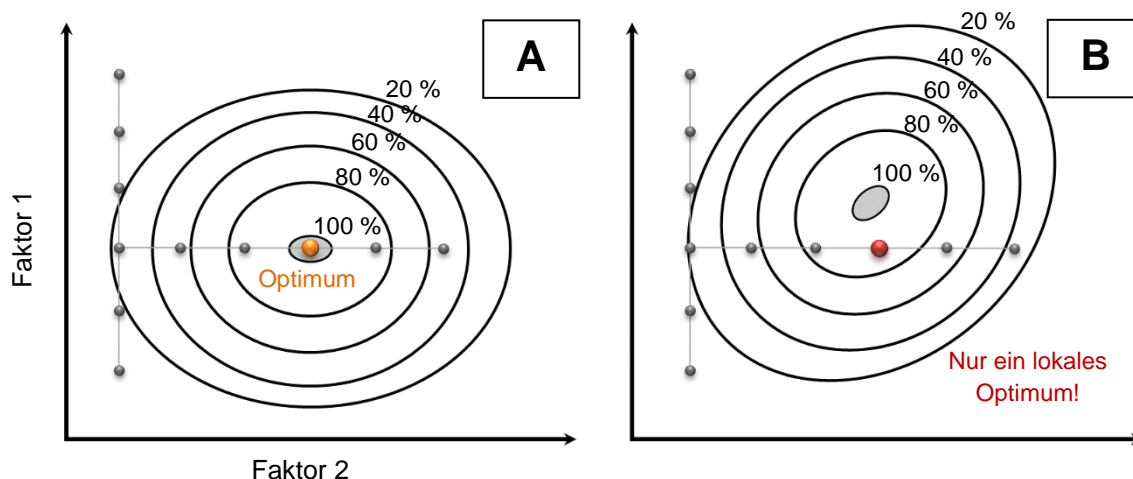


Abbildung 16: One-factor-at-the-time-Optimierung einer Zielgröße (Höhenlinien in %) mit entweder (A) unabhängigen oder (B) wechselwirkenden Faktoren (modifiziert nach [56]).

Für Fall (B) wird eine andere Optimierungsmethode benötigt. Es gibt sowohl sequentielle als auch simultane Methoden, die Wechselwirkungen berücksichtigen. **Tabelle 10** gibt hierzu einen Überblick. Es hängt stark vom Wissen und den Erfahrungen des Verfahrensentwicklers ab, ob die richtige Methode zur Anwendung kommt. Wenn dem Entwickler bekannt ist, dass alle Faktoren unabhängig sind, dann lässt sich mit der One-factor-at-the-time-Methode Zeit und Aufwand sparen. Ein weiterer wichtiger Umstand ist, ob schnelle analytische Messungen möglich sind oder nicht. Experimentelle Algorithmen bestimmen die Reaktionsbedingungen des nächsten Experiments immer auf Grundlage der Ergebnisse der vorangegangenen Experimente und erfordern daher zeitnahe Analysen. Dies ist bei statistischen Versuchsplänen, bei denen Art und Umfang der Experimente vorgegeben ist, nicht der Fall. Hier wird eine Modellgleichung an die experimentellen Ergebnisse angenähert. Mit ihr kann im Nachgang die Lage des Optimums geschätzt werden. Darüber hinaus erlaubt sie die Schätzung der Zielgröße für jeden Versuch, dessen Reaktionsbedingungen innerhalb der untersuchten Faktorbereiche liegen.

Tabelle 10: Übersicht über die Optimierungsmethoden.

Kategorie	Sequentielle Methoden	Simultane Methoden
Anzahl der Experimente	Unbekannt oder festgelegt	Festgelegt (aber oft höher)
Algorithmus	Experimentell	Mathematisch
Erfordert schnelle analytische Messungen	Ja	Nein
Beispiele	One-factor-at-the-time Simplex-Methoden*	Vollfaktorieller Plan* Teilfaktorieller Plan* Zentral zusammengesetzter Plan* Box-Behnken-Plan*

*berücksichtigt Faktorwechselwirkungen

10.6.2. Vorbedingungen und Durchführung

Unabhängig von der Optimierungsmethode gibt es fünf Voraussetzungen, die vor und während der Verfahrensoptimierung immer erfüllt sein müssen. Erneut müssen verschiedene Entscheidungen richtig getroffen werden, und es ist daher von Vorteil, einer bestimmten Vorgehensweise zu folgen. Jeder Schritt wird dabei wie gewohnt an der Feststoffchlorierung nachvollzogen:

(i) Zielgröße: Die erste Entscheidung betrifft immer die Wahl der Zielgröße. Da die Feststoffchlorierung Nd und Dy aus Fe₁₄Nd₂B-Magneten rückgewinnen soll, dient konsequenterweise die SE-Ausbeute als Zielgröße, für die es ein Maximum zu finden gilt. Neben der Ausbeute wären hier auch der Reaktordurchsatz, die Chemikalienkosten oder die Selektivität sinnvoll. ^[23]

(ii) Reproduzierbarkeit: Um reproduzierbare Ergebnisse zu bekommen, müssen die experimentellen Fehler so gering wie möglich sein. Je kleiner der experimentelle Fehler ist, desto kleinere Einflüsse auf die Zielgröße können beobachtet werden. Dieser Fehler wird gewöhnlich über einen dreifach durchgeführten Versuch ermittelt. Die Standardabweichung s der Zielgröße wird dafür mit dem t -Faktor der zweiseitigen STUDENT- t -Verteilung multipliziert (**Gleichung 8**). ^[56] Der t -Faktor ist vom gewählten Vertrauensintervall und den Fehlerfreiheitsgraden abhängig und kann aus Tabellen entnommen werden. Für den MagnetoRec-Prozess wurde in der Dreifachbestimmung für die SE-Ausbeute, angegeben in %, eine Standardabweichung von 0,963 % erreicht. Das Vertrauensintervall α wurde auf 0,95 festgelegt, was ein gebräuchlicher Wert ist, und die Fehlerfreiheitsgrade lagen nach der Entfernung nichtsignifikanter Einflüsse bei 18. Der entsprechende t -Faktor ist demnach 2,101. ^[56] Der experimentelle Fehler wurde wie folgt berechnet:

$$\text{Exp. Fehler der SE-Ausbeute [\%]} = s \cdot t(0,95; 18) = 0,963 \% \cdot 2,101 = 2,023 \% \quad (8)$$

Alle Effekte (gilt auch für Wechselwirkungen), deren Einfluss auf die Zielgröße größer als der experimentelle Fehler ist, sind signifikant. Im Beispiel ist die Standardabweichung der SE-Ausbeute klein, und die Experimente sind daher gut reproduzierbar.

(iii) Faktoren: Die Zielgröße ist im Allgemeinen von einer größeren Anzahl von Einflüssen abhängig, und es ist unmöglich, alle davon als Faktoren in der Optimierung zu berücksichtigen. Mit zunehmender Anzahl an Faktoren wird die Optimierung schnell äußerst aufwendig und teuer (**Abbildung 17**). Um also einen Kompromiss zwischen der Zahl untersuchter Faktoren und dem experimentellen Aufwand zu schließen, muss der Entwickler entscheiden, welcher Einfluss variiert (Faktor) und welcher Einfluss während der Optimierung konstant gehalten (Störfaktor) werden soll. Vorversuche helfen bei der Entscheidung. Zeigt beispielsweise eine Einflussgröße in den Vorversuchen nur einen geringen Einfluss auf die Zielgröße, dann ist es meist ratsam, diesen in der Optimierung konstant zu halten.

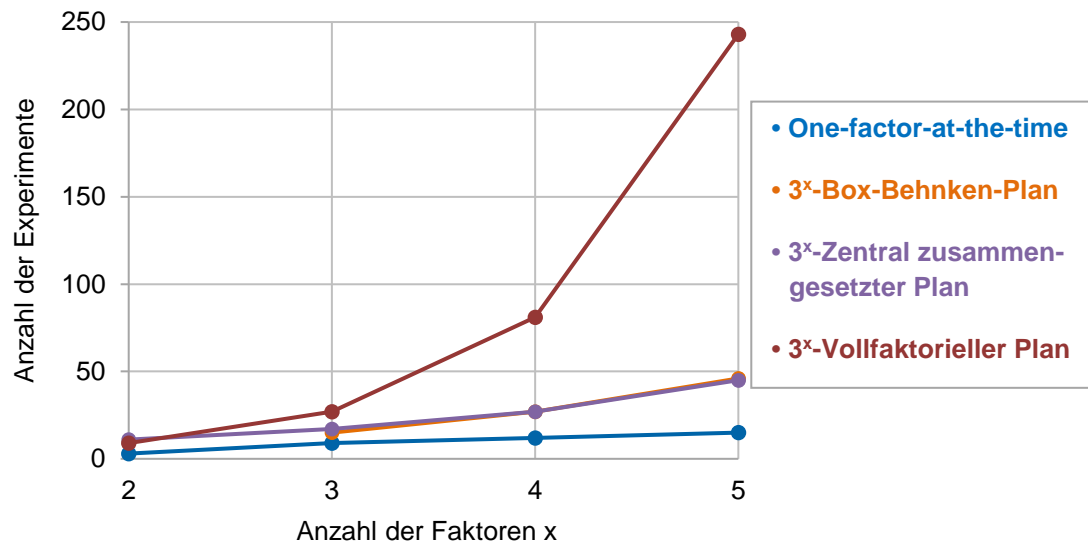


Abbildung 17: Experimenteller Aufwand für dreistufige Versuchspläne in Abhängigkeit von der Anzahl untersuchter Faktoren.

Die Auswahl der Faktoren und Störfaktoren legt gleichzeitig auch den Geltungsbereich der Optimierung bzw., im Fall einer simultanen Optimierung, den des Modells fest. Eine typische Grenze des Geltungsbereichs ist immer der verwendete Reaktor (Störfaktor). Wird dieser gewechselt, z. B. während des Upscalings, dann verändern sich die Abhängigkeiten der Zielgröße, und die Optimierung verliert ihre Gültigkeit und muss auf dem neuen Reaktor wiederholt werden. Für den MagnetoRec-Prozess wurden vier Faktoren festgelegt: die NH_4Cl -Masse, die Temperatur und die Verweilzeit im Chlorierungsschritt sowie die Puffermasse im nachfolgenden Laugungsschritt (**Tabelle 11**). Alle anderen Einflüsse, wie die Laugungszeit (2,5 h), die Konzentration des Puffers (0,5 M Essigsäure) oder der Reaktor, wurden als Störgrößen konstant gehalten.

Tabelle 11: Faktoren und Faktorstufen, die für die Optimierung des MagnetoRec-Prozesses festgelegt wurden. Alle Werte beziehen sich auf 1 g $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Magnetpulver.

Faktor		Faktorstufen		
		-1	0	+1
A	NH_4Cl -Masse, g	0,5	1,75	3,0
B	Temperatur, °C	225	275	325
C	Verweilzeit, min	20	85	150
D	Masse des Acetatpuffers, g	2,5	13,75	25

(iv) Faktorstufen: Neben den Faktoren müssen auch die Bereiche, in denen diese variiert werden sollen, so festgelegt werden, dass die Faktoren möglichst einen signifikanten Einfluss auf die Zielgröße haben. Der Bereich ist durch eine obere Grenze, eine untere Grenze und durch eine Anzahl von dazwischenliegenden Schritten, zusammenfassend Faktorstufen genannt, definiert (**Tabelle 11**). Die Schrittweite zwischen den Stufen ist konstant. Je mehr Faktorstufen verwendet werden, desto

komplexere Abhängigkeiten können untersucht werden. Weist die Zielgröße eine lineare Abhängigkeit von einem Faktor auf, dann sind zwei Faktorstufen ausreichend. Für Abhängigkeiten, die durch eine hyperbolische Funktion beschrieben werden können, sind drei Faktorstufen notwendig. Um die Stufen richtig zu wählen, müssen erneut Vorversuche durchgeführt werden. Zu diesem Zweck wird in der Regel eine weniger komplexe Optimierungsmethode (z. B. One-factor-at-the-time) oder ein statistischer Versuchsplan mit einer reduzierten Anzahl an Faktorstufen und dafür höherer Faktoranzahl verwendet. Aufbauend auf den Ergebnissen der Vorversuche wurde für die SE-Ausbeute ein Versuchsplan mit drei Faktorstufen ausgewählt. Der Hauptgrund bestand darin, dass für mindestens zwei der Faktoren (Temperatur und Verweilzeit) nichtlineare Abhängigkeiten erwartet wurden. Die resultierenden Faktorstufen sind zusammenfassend in **Tabelle 11** dargestellt.

(iv) Optimierungsmethode: Chemische Reaktionen sind gewöhnlich von Faktoren abhängig, zwischen denen häufig Wechselwirkungen auftreten. Simultane Methoden sind hierbei oft die bessere Wahl, weil diese eine Modellgleichung zur Abschätzung der Zielgröße liefern, Wechselwirkungen berücksichtigen und keine schnelle Analytik erfordern. Die simultane Optimierung kann mithilfe verschiedener statistischer Versuchspläne durchgeführt werden. Diese unterscheiden sich in ihrer Komplexität, der Geometrie und der Anzahl der Experimente. **Abbildung 18** stellt einmal drei Versuchspläne gegenüber.

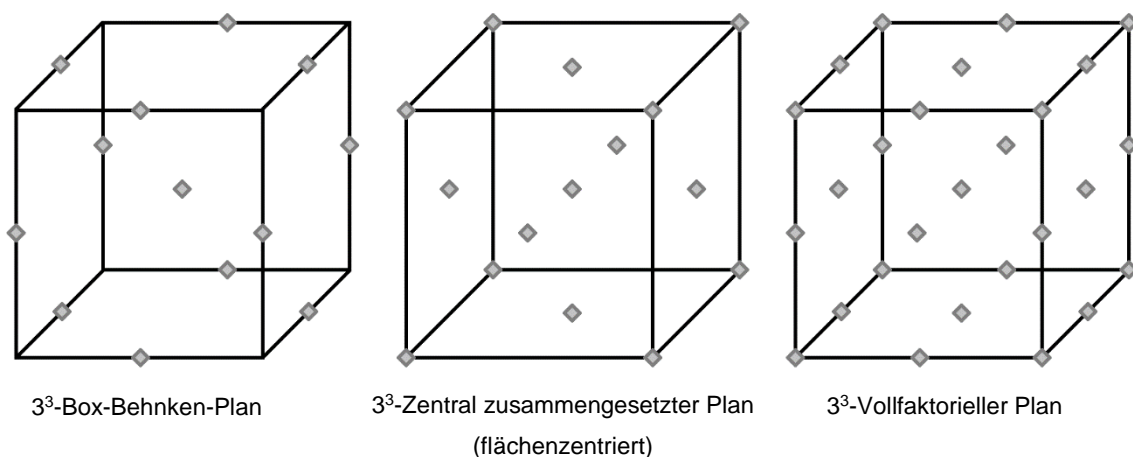


Abbildung 18: Lage der Versuchspunkte (◆) in verschiedenen Versuchsplänen mit je drei Faktoren (dargestellt durch die drei Achsen x, y und z) und drei Faktorstufen.

Im Allgemeinen erfordern statistische Versuchspläne mit drei Faktorstufen mehr Experimente als jene mit nur zwei Stufen. Dafür erlauben dreistufige Pläne die Modellierung nichtlinearer und linearer Abhängigkeiten. Gemäß **Tabelle 11** wurden für die Optimierung der SE-Ausbeute vier Faktoren ausgewählt und jeweils drei Faktorstufen festgelegt. **Tabelle 12** zeigt, welche Versuchspläne für das gegebene Optimierungsproblem geeignet sind. Drei der vier Pläne benötigen lediglich 27 Versuche und wurden dadurch in die engere Wahl genommen: der 3⁴-Zentral zusammengesetzte, der 3⁴-Teilfaktorielle und der 3⁴-Box-Behnken-Plan. Die Wahl fiel schließlich auf den Box-Behnken-Plan, weil das Optimum unter Reaktionsbedingungen erwartet wurde, für die dieser Versuchsplan einen experimentellen

Versuchspunkt vorsieht. Im Vergleich zu den dreidimensionalen Plänen aus **Abbildung 18** weist der 3^4 -Box-Behnken-Plan durch den vierten Faktor eine komplexere Geometrie auf (**Abbildung 19**).

Tabelle 12: Vergleich ausgewählter statistischer Versuchspläne mit vier Faktoren und drei Faktorstufen.

Versuchsplan	Faktorlevel	Fehlerfreiheitsgrade	Anzahl der Experimente
3^4 -Vollfaktorieller Plan	(-1 0 +1)	66	81
3^4 -Zentral zusammengesetzter Plan*	(-1 0 +1)	12	27
3^{4-1} -Teilfraktioneller Plan	(-1 0 +1)	12	27
3^4 -Box-Behnken-Plan*	(-1 0 +1)	12	27

* Zentrumsunkte wurden dreifach bestimmt

Zielgröße:

SE-Ausbeute

Faktoren und Faktorstufen (-1 | 0 | +1):

NH ₄ Cl-Masse	0,5 1,75 3,0 g
Temperatur	225 275 325 °C
Verweilzeit	20 85 150 min
Puffermasse	2,5 13,75 25,0 g

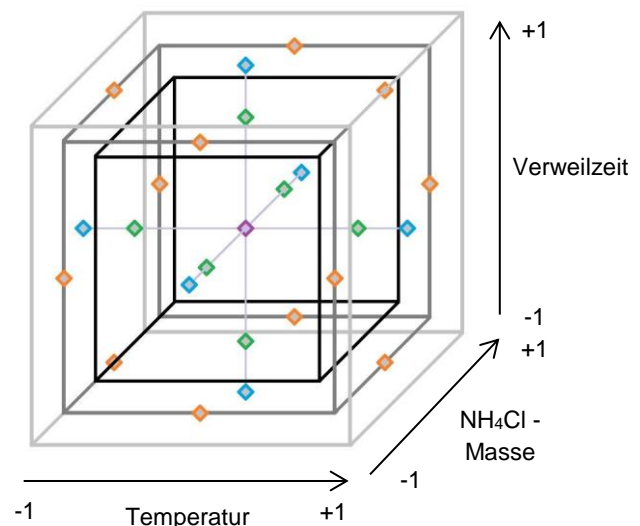


Abbildung 19: 3^4 -Box-Behnken-Plan zur simultanen Optimierung beider Prozessschritte (Experimente: \diamond).

Aus den Ergebnissen aller 27 Versuche wurde ein Modell, basierend auf einem „Polynom zweiten Grades in jeder Variable“, entwickelt. Das Polynom enthält einen Term für jeden möglichen Effekt multipliziert mit einem Regressionsfaktor, der dem jeweiligen Einfluss auf die Zielgröße entspricht. Alle Einzeltermine werden aufsummiert, und die Summe entspricht der (geschätzten) Zielgröße. In diesem Zusammenhang handelt es sich in **Gleichung 9** bereits um eine reduzierte Variante des Polynoms, das nur die 14 wichtigsten (4x linear, 4x quadratisch und 6x Wechselwirkungen) der 81 möglichen Effekte berücksichtigt. Zwei Aufgaben gilt es nun zu erfüllen: (i) Von den 14 Effekten müssen jene mit einem signifikanten Einfluss bestimmt werden. Terme, die zu nichtsignifikanten Effekten gehören, werden aus der Modellgleichung entfernt. (ii) Für die Terme signifikanter Effekte müssen die Regressionsparameter mittels multipler linearer Regression berechnet werden.^[56] Die Signifikanz wird dabei über eine

Varianzanalyse (ANOVA) untersucht. Sie umfasst eine Reihe von statistischen Signifikanztests. Hier ist ein kleiner experimenteller Fehler entscheidend.

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i x_i + \sum_{1 \leq i < j}^k b_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^k b_{ii} x_i^2 \quad (9)$$

mit y – Zielgröße (SE-Ausbeute)
 x_i – Faktoren (Temperatur, NH_4Cl -Masse, Verweilzeit und Puffermasse)
 k – Anzahl der Faktoren (hier: 4)
 b_0 – Absolutglied
 b_i, b_{ij}, b_{ii} – Regressionsfaktoren der linearen, quadratischen und wechselwirkenden Effekte

Für den MagnetoRec-Prozess identifizierte die ANOVA 8 von 14 Effekten als signifikant. **Abbildung 20** zeigt jeden der signifikanten Effekte und den jeweiligen standardisierten Einfluss auf die SE-Ausbeute. Einzelbuchstaben stehen für lineare Effekte (A, B, C, D), während doppelte Buchstaben für quadratische Effekte (BB, DD) stehen. Wie erwartet, wurde eine signifikante Wechselwirkung (BC) zwischen Temperatur und Verweilzeit ermittelt (v'ant Hoffsche Regel). Gemäß **Abbildung 20** korrelieren zudem Temperatur und Puffermasse (BD) miteinander. Dies lässt sich leicht anhand der Zementationsreaktion aus **Gleichung 7** erklären: Die Chlorierungstemperatur ist bei weitem der dominanteste Einfluss mit insgesamt 4 signifikanten Termen (B, BB, BB, BC). Je mehr FeCl_2 bei der Feststoffchlorierung gebildet wird, desto mehr Nd und Dy wird anschließend im Laugungsschritt durch die Zementation zu RE^{3+} Ionen oxidiert und in die Lösung überführt. Das Gegenteil gilt für SE^{3+} -Ionen, die aus der Chlorierung stammen oder von der Essigsäure des Puffers (**Gleichungen 5 und 6**) gelöst wurden. Dadurch wird das Gleichgewicht zugunsten der Eduktseite in **Gleichung 7** verschoben. Beide Aufschlussschritte sind dadurch sehr stark miteinander verknüpft.

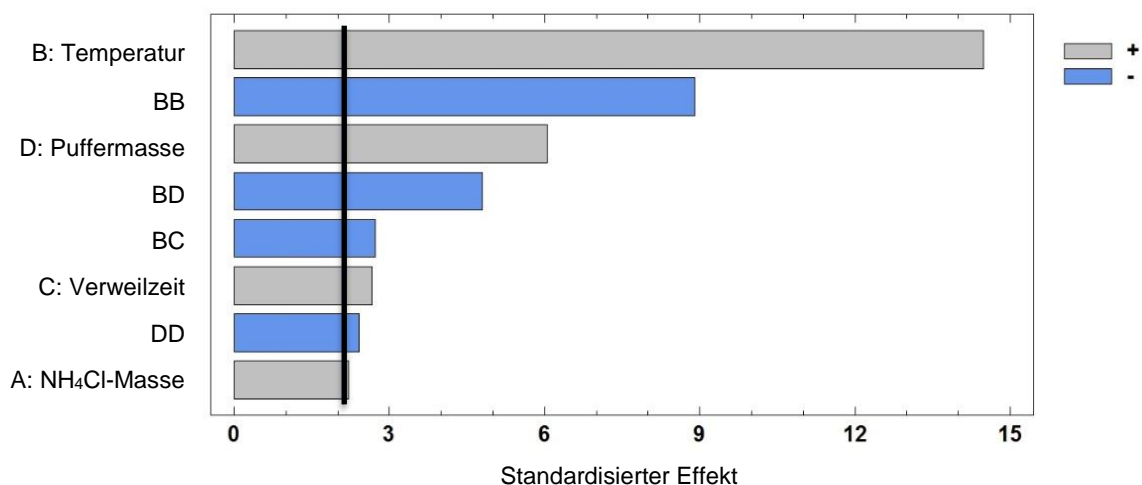


Abbildung 20: Pareto-Diagramm mit allen Effekten, die die SE-Ausbeute signifikant beeinflussen (Die schwarze Linie entspricht dem experimentellen Fehler von 2,023 %.).

Anschließend wurde die angepasste Modellgleichung als Funktion aller signifikanten Effekte mit Hilfe einer statistischen Auswertesoftware an die experimentellen Ergebnisse des 3⁴-Box-Behnken-Plans approximiert. Die endgültige Modellgleichung (**Gleichung 10**) schätzt die SE-Ausbeute an jedem denkbaren Versuchspunkt innerhalb der untersuchten Faktorstufen mit einer durchschnittlichen Abweichung der Ausbeute von 1,93 % zwischen Modell und Messwert. Gemäß dem Modell erreicht die SE-Ausbeute dabei ihr Maximum von 83,9 % bei 3,0 g·g⁻¹ NH₄Cl, 285 °C, 146 min und 21,02 g Puffer.^[53] Das geschätzte Optimum wurde durch eine Doppelbestimmung bei diesen Reaktionsbedingungen überprüft. Beide Experimente bestätigten die Schätzung sehr genau und bestimmten das experimentelle Optimum der SE-Ausbeute mit 84,1 ± 0,96 %

$$y = -386,528 + 1,4656 \cdot A + 2,7465 \cdot B + 0,3681 \cdot C \quad (10)$$

$$+ 4,4250 \cdot D - 4,0599 \cdot 10^{-3} \cdot B^2 - 1,2144 \cdot 10^{-3} \cdot BC$$

$$- 12,2889 \cdot 10^{-3} \cdot BD - 21,7398 \cdot 10^{-3} \cdot D^2$$

mit:

y	–	SE-Ausbeute in % (Zielgröße)
A	–	NH ₄ Cl-Masse in g (pro g Magnetpulver)
B	–	Temperatur in °C
C	–	Verweilzeit τ in min
D	–	Puffermasse in g (0,5 M Essigsäure/Na-Acetat-Puffer)

10.6.3. Zwischenfazit: Optimierung

Die beschriebene Vorgehensweise fasst die wichtigsten Schritte der Verfahrensoptimierung kurz und prägnant zusammen. Die Optimierung ist immer ein sensibler Teil der Verfahrensentwicklung, bei dem es häufig zu Fehlern kommen kann. In Vorversuchen muss herausgearbeitet werden, welcher Einfluss als Faktor innerhalb welcher Faktorstufen untersucht werden soll. Statistische Versuchspläne verlieren schnell ihren Informationsgehalt durch Fehler in dieser Phase. Sind die experimentellen Fehler zu hoch, weil die experimentelle Durchführung nicht ausreichend überarbeitet wurde, dann werden Effekte oft nicht als signifikant erkannt. Das Gleiche passiert, wenn Faktorstufen falsch gesetzt werden. Statistische Versuchspläne erfordern oft einen hohen experimentellen Aufwand, und es liegt an dem Entwickler, sicherzustellen, dass sich dieser Aufwand lohnt. Im Hinblick auf die SE-Ausbeute und die Feststoffchlorierung lieferte die Optimierung ein Modell, dass die realen Abhängigkeiten sehr genau abbildet. Dank des Modells konnte der Reaktionsmechanismus vorhergesagt und nachfolgend durch Analysen am chlorierten Feststoff bestätigt werden. Für detaillierte Informationen sei an dieser Stelle auf die entsprechende Literatur verwiesen.^[23,54] Das Modell ermöglichte es zudem, störende Nebenreaktionen aufzuklären.^[26] Werden Ausbeuten oder Durchsätze mit z. B. Chemikalienkosten korreliert, kann das Modell auch Auskunft darüber geben, wie der Prozess am wirtschaftlichsten

betrieben werden kann. ^[23,53] Gerade dieser letzte Punkt wird oft unterschätzt. Industrielle Prozesse werden im wirtschaftlichen Optimum betrieben. Obwohl die Optimierung in der Regel auf die Bestimmung der maximalen Ausbeute abzielt, wird dieses Optimum aufgrund des hohen Chemikalienverbrauchs oft mit hohen Kosten erkaufte.

10.7. Verfahrensevaluierung

10.7.1. Wirtschaftliche Vorteile

Das entscheidende Kriterium für jeden nachhaltigen Prozess ist, ob dieser wirtschaftlich ist. Um dies zu prüfen, muss bereits im Stadium des Laborverfahrens eine Evaluierung des optimierten Prozesses durchgeführt werden. Das Hauptproblem bei der wirtschaftlichen Evaluierung ist, dass viele wichtige Daten nur schwer oder gar nicht zu bekommen sind. Personalkosten, Betriebskosten oder lokale Rohstoffpreise werden von Unternehmen als vertraulich eingestuft und sind daher in der Regel nicht frei zugänglich. Ausgenommen sind hier nur große Unternehmen mit internen Forschungsabteilungen, die sich mit der Entwicklung und Optimierung firmeneigener Verfahren beschäftigen. Dennoch haben die meisten Prozessentwickler oft Probleme mit diesem Informationsmangel. Die Beurteilung eines Prozesses ist daher nur durch eine Schätzung der relevanten Daten möglich. Neben der Verfügbarkeit von Daten sind Kosten und Preise zudem stark vom Produktionsstandort abhängig. Diese ändern sich aufgrund anderer lokaler Vertriebspartner, Transportlogistik, Löhne, gesetzlicher Anforderungen oder Infrastruktur, wenn die Produktion an einen anderen Standort verlegt wird. Eine allgemein gültige Aussage darüber, ob ein Prozess wirtschaftlich ist, kann dadurch kaum getroffen werden. Daher ist die Evaluierung meist eine komplexe Aufgabe. Wo sollte also anfangen werden?

Da jede Evaluierung nur so gut sein kann wie die Daten, auf denen sie basiert, können Entwickler oft nur grobe Schätzungen über die Wirtschaftlichkeit abgeben. Eine vereinfachte Evaluierung ist aufgrund dessen meist ausreichend, sofern sich das Verfahren noch im Labormaßstab befindet. Der MagnetoRec-Prozess soll den Bedarf und die Kosten der für den Aufschluss der Magneten verwendeten Chemikalien reduzieren. Die wirtschaftliche Evaluierung konzentriert sich daher auf die Chemikalienkosten. Um sich ein Bild davon machen zu können, inwieweit die Feststoffchlorierung diese Kosten senken kann, ist eine Referenz erforderlich. Für die SE-Rückgewinnung aus Altmagneten wurde das MORE-Verfahren als Vergleichsprozess gewählt. MORE wurde fast zeitgleich entwickelt (2011-14) und stellt einen nasschemischen, optimierten Prozess für das $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Recycling dar. Anstelle des NH_4Cl wird hier der Aufschluss durch eine 6 M Salzsäure realisiert, die alle Metalle innerhalb nur eines Laugungsschrittes auflöst. ^[21,22,29] **Abbildung 14** zeigt bereits die wesentlichen Schritte des Verfahrens in der Spalte *Hydrometallurgische Aufarbeitung*. Beide, MORE und MagnetoRec, führen letztlich zu einer SE-Lösung mit einem pH-Wert von 3-4, die Nd und Dy als solvatisierte SE^{3+} -Ionen enthält.

Um beide Prozesse besser vergleichen zu können, wurden im Folgenden die Daten des MORE-Optimums auf die Altmagneten des MagnetoRec-Verfahrens umgerechnet (**Abbildung 8**). ^[22] Beim Kostenvergleich verursacht die Erhebung zuverlässiger Rohstoffpreise für Chemikalien oft

Schwierigkeiten. In der Regel hängen sie stark von z. B. Reinheit, Menge, Anbieter oder Transportaufwand ab. Um eine Liste der vergleichenden Rohstoffpreise aufzustellen, wurde ein Durchschnitt von fünf verschiedenen Anbietern berechnet (von ^[58], immer Free on Board und 99,5 % rein).

Aufgrund dessen, das MORE- und MagnetoRec-Prozess innerhalb eines Betriebszyklus unterschiedliche SE-Ausbeuten (99,9 vs. 84,1 %) erzielen, wurden die Chemikalienkosten unter der Annahme ermittelt, dass 1.000 kg REs aufgelöst wurden. Für beide Prozesse wurden die Chemikalienkosten für die Ausbeutenmaxima ermittelt und verglichen. Die dafür verwendeten Preise sind in **Tabelle 13** aufgeführt. Zudem wurden zwei Fälle unterschieden. Im ersten Fall wird der Erlös der hergestellte NH₃-Lösung aus der Feststoffchlorierung nicht berücksichtigt. Im zweiten Fall trägt der Erlös zur Verringerung der Chemikalienkosten bei.

Tabelle 13: Rohstoffpreise, die für die Berechnung der Chemikalienkosten verwendet wurden.

	NH ₄ Cl	Essigsäure (wasserfrei)	NaCH ₃ COO	35 Gew.-% HCl _(aq)	25 Gew.-% NH _{3(aq)}	NaOH	30 Gew.-% H ₂ O _{2(aq)}
Preise* in €·t ⁻¹	133,30	542,75	942,92	215,26	302,65	415,80	434,20

*Durchschnitt von fünf Angeboten (free-on-board, 99,5% rein von ^[58])

Die Chemikalienkosten beider Prozesse zeigt **Abbildung 21**. Um 1.000 kg SE (~3.000 kg Magneten) aufzulösen, benötigt der MagnetoRec-Prozess Chemikalien im Wert von 1.932,75 €. Bei MORE belaufen sich die Kosten hingegen auf 4.001,86 €·t⁻¹. ^[53] Würde der MORE-Prozess für den Aufschluss der Magneten auf die Feststoffchlorierung statt dem sauren Aufschluss zurückgreifen, könnten 51 % der Chemikalienkosten gespart werden. Der entscheidende Kostenvorteil gegenüber der Salzsäure liegt im NH₄Cl (**Tabelle 13**). Mit 68 Gew.-% enthält NH₄Cl im Vergleich zur konzentrierten Salzsäure beinahe die doppelte Menge an HCl. Weiterhin kann nicht umgesetztes NH₄Cl quantitativ aus dem gekühlten Abgasstrom zurückgewonnen werden. Wird die NH₃-Lösung verkauft, können die Chemikalienkosten des Aufschlusses sogar vollständig kompensiert werden. Deshalb erzeugt der MagnetoRec-Prozess in **Abbildung 21** im zweiten Fall *negative* Kosten.

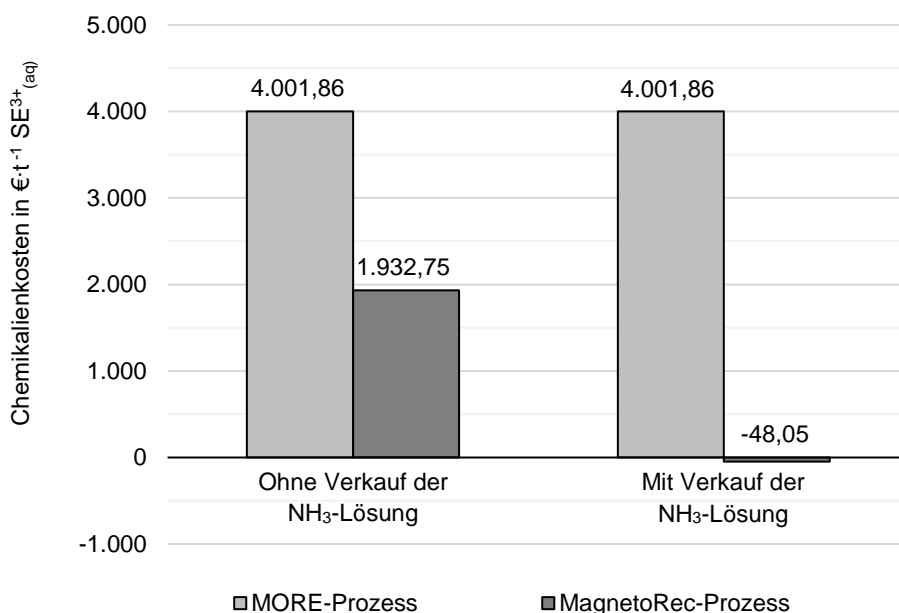


Abbildung 21: Vergleich der Chemikalienkosten im Ausbeutenoptimum für den MagnetoRec- und den MORE-Prozess.

Bei vollständigem Umsatz erzeugen 1.000 kg NH₄Cl (13,30 €·t⁻¹) insgesamt 1.273 kg einer 25%igen NH₃-Lösung mit einer Reinheit >99,9998 % (302,65 €·t⁻¹).^[53] Der Preisunterschied zwischen diesen beiden Rohstoffen führt zu den negativen Kosten (-251,97 €·t⁻¹). Das Nebenprodukt ist ein wertvollere Rohstoff als das NH₄Cl, aus dem es stammt. Es besteht kein Zweifel, dass die lokalen Rohstoffpreise je nach Produktionsstandort, Reinheit, Abnahmemenge oder der verfügbaren Infrastruktur stark variieren können. Daher sei darauf hingewiesen, dass die Realität eher irgendwo zwischen den beiden Fällen liegt.

10.7.2. Nachhaltigkeit

Gemäß dem Green Chemistry-Konzept sollten nachhaltige Verfahren möglichst 12 Prinzipien erfüllen. Dabei hängt es vom jeweiligen Verfahren ab, welche Prinzipien überhaupt erfüllt werden können. Die Reduktion von Derivaten (Nr. 8), die Verwendung katalytischer Substanzen (Nr. 9) oder die Anforderungen hinsichtlich des Produktdesigns (Nr. 10) können kaum auf das SE-Recycling mittels Feststoffchlorierung angewandt werden. Das vorgestellte Verfahren konzentriert sich vielmehr auf die Vermeidung von Umweltverschmutzung (Nr. 1), eine höhere Energieeffizienz (Nr. 6) und einen geringeren Verbrauch fossiler Rohstoffe (Nr. 7). Für den MagnetoRec-Prozess wurde die Nachhaltigkeit am Beispiel des Chemikalien- und Energiebedarfs genauer untersucht.

(i) Chemikalienbedarf: Die Feststoffchlorierung profitiert von NH₄Cl als Aufschlussmedium aufgrund des sehr hohen HCl-Gehalts und der vergleichsweise einfachen Rückgewinnung aus dem Abgasstrom.

Für den Aufschluss von 1.000 kg Fe₁₄Nd₂B-Altmagneten werden im MORE-Prozess 3.175 kg einer 35%igen Salzsäure verbraucht (**Tabelle 14**). Die Feststoffchlorierung verbraucht weniger als die halbe Menge an NH₄Cl (1.470 kg). Im zweiten Teil des Aufschlusses muss bei MORE der pH-Wert der SE-Lösung eingestellt werden. Um die Cofällung der SE zu unterbinden, muss Fe aus der Lösung abgetrennt werden. Daher wird bei MORE zunächst ein Oxidationsschritt mit H₂O₂ durchgeführt, um Fe²⁺ in Fe³⁺-Ionen umzuwandeln. Anschließend wird NaOH in die Lösung gegeben, um die Fe³⁺-Ionen über die Hydroxidfällung zu entfernen und gleichzeitig den pH-Wert auf 3-4 zu erhöhen. [29] Im MagnetoRec-Prozess werden die SE-Chloride in einem verdünnten Acetattpuffer aufgelöst, der gleichzeitig den pH-Wert der SE-Lösung einstellt. Auch bei der pH-Einstellung werden damit im MagnetoRec-Verfahren (646 kg) deutlich weniger Chemikalien eingesetzt als beim hydrometallurgischen MORE-Ansatz (1.540 kg). Insgesamt werden im MORE-Prozess 4.715 kg an Chemikalien zur Aufarbeitung von 1.000 kg Magnetschrott benötigt, während das MagnetoRec-Verfahren eine um 55 % geringere Menge verbraucht. [53]

Tabelle 14: Vergleich des Chemikalienbedarfs von MORE und MagnetoRec. [53]

	MORE-Prozess	MagnetoRec-Prozess
Ausgangsstoff	1.000 kg Magnetschrott	
	Saure Laugung	Feststoffchlorierung**
NH ₄ Cl		1.469,1 kg
HCl* (35 Gew.-%)	3.175,1 kg	
	Neutralisation	Pufferlaugung
NaOH*	940,2 kg	
H ₂ O ₂ (30 Gew.-%)	599,7 kg	
CH ₃ COOH (absolut)*		631,1 kg
NaCH ₃ COO*		15,0 kg
Summe	4.715,0 kg	2.115,2 kg

*Ohne zusätzliches H₂O für die Verdünnung gerechnet.

**Umfasst die Menge, die für den Aufschluss benötigt wird. Überschüssiges NH₄Cl wird recycelt.

(ii) Energiebedarf: Die NH₄Cl-Zersetzung ist endotherm ($\Delta_R H^\circ_{285\text{ }^\circ\text{C}} = 165,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), und es wurde deshalb anfangs ein höherer Energiebedarf für die Feststoffchlorierung erwartet, aber dies stimmt so nicht. Wird die Feststoffchlorierung am SE-Ausbeutenoptimum durchgeführt, dann verbrauchen 1.000 kg Magneten etwa 1.740 kWh an thermischer Energie. Bei einem industriellen Strompreis von 0,15 €·kWh⁻¹ entspricht dies Kosten von 261 €, wodurch ein Teil des Kostenvorteils aus dem geringeren Chemikalienbedarf verloren geht. [53] An dieser Stelle kann die Modellgleichung genutzt werden, um den Energiebedarf des Verfahrens drastisch zu verringern. Im Optimum wird die Feststoffchlorierung mit 3 g NH₄Cl bei 285 °C, 146 min und mit 21,02 g Puffer durchgeführt (pro 1 g Magnet). Wird nun stattdessen nur mit 0,5 g NH₄Cl pro g Magnetpulver chloriert, sinkt der Energiebedarf um 94,3 % von 1.740 kWh auf 100 kWh·t⁻¹_{Magnet}. Dies geht zulasten der SE-Ausbeute, aber die Verluste sind nur sehr gering. Mit der geringeren NH₄Cl-Menge liegt die SE-Ausbeute immer noch bei 80,2 %, und damit nur

3,9 Prozentpunkte unter dem Optimum. An diesem Versuchspunkt kompensieren sich die exothermen Chlorierungsreaktionen und die endotherme NH_4Cl -Zersetzung beinahe vollständig. Die Energiekosten sinken ebenfalls und betragen nur noch $15 \text{ €} \cdot \text{t}^{-1}_{\text{Magnet}}$. Dank der Modellgleichung aus der simultanen Optimierung lässt sich demnach im MagnetoRec-Verfahren der Energiebedarf bedeutend senken und das Green Chemistry-Konzept (Nr. 6 und 7) erfüllen.

10.7.3. Zwischenfazit: Evaluierung

Das optimierte Laborverfahren ist der erste wichtige Meilenstein in der Verfahrensentwicklung auf dem Weg zur industriellen Anwendung. Viele Schritte waren notwendig, um die Idee eines neuen Recyclingverfahrens bis in dieses Entwicklungsstadium zu bringen. Verschiedene Abfallarten und Abfallströme wurden analysiert, um das bestmögliche Ausgangsmaterial für das SE-Recycling zu bestimmen. Dabei wurden Informationen über den SE-Markt, die etablierten industriellen Verfahren und zukünftige Trends ausgewertet. Ein Prozessschema wurde entwickelt, das die Lücke zwischen dem EoL-Magnetabfall und neuen seltenerdhaltigen Magneten so effizient wie möglich schließt. Dabei nutzt der Prozess die bestehenden industriellen Prozessketten, indem er die drei Zwischenprodukte (SE-Lösung, NH_3 -Lösung und Übergangsmetallsulfide) für die Weiterverarbeitung in drei verschiedene industrielle Prozesse einbringt. Dies ermöglicht die Nutzung von dezentral und in begrenzten Mengen auftretenden Abfallströmen, wie dies bei den EoL-Magneten der Fall ist. Die Entwicklungsarbeit konzentrierte sich daher vor allem auf die Feststoffchlorierung. Als unkonventionelle Methode war der Entwicklungsaufwand bedeutend größer als dies bei konventionellen, etablierten Methoden, wie der sauren Laugung, der Fall ist. Es mussten z. B. zunächst grundlegende Reaktionsmechanismen untersucht, ein geeigneter Reaktor entwickelt und Einflussfaktoren aufgeklärt werden. [23] Die Optimierung mit Hilfe eines 3⁴-Box-Behnken-Plans führte schließlich zu einem Modell, das beschreibt, wie die SE-Ausbeute von den vier wichtigsten Faktoren abhängt. Gleichzeitig bietet das Modell eine hohe Flexibilität bei der nachträglichen Anpassung von Reaktionsbedingungen (s. *Energiebedarf* in 10.7.2.). Am Ende wurde in der Prozessevaluierung untersucht, ob und inwieweit die Entwicklungsziele, die durch wirtschaftliche Aspekte und das Green Chemistry-Konzept vorgegeben werden, durch die bisherigen Arbeiten erreicht wurden.

Die Feststoffchlorierung wurde entwickelt, um das SE-Recycling (i) wirtschaftlicher zu gestalten und (ii) mit weniger Chemikalien zu realisieren. Im Vergleich zu einem optimierten hydrometallurgischen Prozess (MORE) zeigt sich, dass beide Ziele erreicht wurden. Dabei sei darauf hingewiesen, dass das hydrometallurgische (nasschemische) Recycling aufgrund der sehr niedrigen Rohstoffpreise derzeit keine wirtschaftliche Verwertung von SE aus EoL-Magneten ermöglicht, was entsprechend auch für den MORE-Prozess gilt.

Wenn die industrielle Aufarbeitung auf die Feststoffchlorierung anstelle der HCl -Laugung für den Aufschluss zurückgreift, lassen sich die Chemikalienkosten (-51 %) und der Chemikalienverbrauch (-55 %) erheblich reduzieren. Wird zudem die NH_3 -Lösung vermarktet, kann der Erlös die Chemikalienkosten sogar vollständig kompensieren. Ein höherer Energieverbrauch kann gleichzeitig

vermieden werden, indem mit der Modellgleichung Reaktionsbedingungen identifiziert werden, an denen sich Chlorierung und NH_4Cl -Zersetzung energetisch kompensieren. Damit erfüllt der MagnetoRec-Prozess sowohl das Green Chemistry-Konzept als auch die Prinzipien der Verfahrensentwicklung, um eine möglichst schnelle Umsetzung in die industrielle Produktion zu gewährleisten. Gegenwärtig steht das MagnetoRec-Verfahren kurz vor der technischen Umsetzung durch ein Freiburger KMU, bei dem sich derzeit eine Demonstrationsanlage im Aufbau befindet (**Abbildung 22**). Das Verfahren wird ab Oktober 2019 in Betrieb genommen und wird damit zum Stand der Technik im RE-Recycling von Altmagneten. Es ist das erste Verfahren, womit das SE-Recycling von EoL-Magneten dank der Feststoffchlorierung wirtschaftlich durchgeführt werden kann. [54,59]

10.8. Upscaling

Das Upscaling umfasst die Aufgabe, auf der Basis eines Laborverfahrens den Prozess schrittweise in immer größere Dimensionen zu überführen, bis eine industrielle Produktion möglich wird. Diese Aufgabe kann nicht allein durch die Vergrößerung einer Laboranlage gelöst werden. Es gilt, neue Probleme im Zusammenhang mit der Maßstabsvergrößerung zu lösen. In der Regel arbeitet ein interdisziplinäres Entwicklerteam in dieser Entwicklungsphase mit spezialisierten Unternehmen zusammen. Die hochskalierte Anlage muss den Anforderungen an Sicherheit, gesetzlichen Vorschriften, Durchsatz, Betriebskosten und vielem mehr entsprechen. Es besteht keine Möglichkeit, alle Fragen rund um dieses Thema zu beantworten. Um sich dennoch ein Bild von der Aufgabe machen zu können, stellt dieses Kapitel einige Probleme vor, die beim Bau der ersten Demonstrationsanlage für die Feststoffchlorierung zu lösen waren:

(i) Materialien: Viele Laborreaktoren bestehen aus ungeeigneten Materialien wie Quarzglas. Das Material ist chemisch inert, relativ preiswert und kann thermisch in jede gewünschte Form gebracht werden, bricht aber unter mechanischer und thermischer Belastung leicht. Daher müssen Entwickler neue Materialien in Betracht ziehen, die den anspruchsvolleren Betriebsbedingungen standhalten. Für die Feststoffchlorierung musste das Material des Drehrohrofens, in dem die Feststoffchlorierung durchgeführt wird, von Quarzglas auf einen hochkorrosionsbeständigen Edelstahl auf Ni-Basis umgestellt werden.

(ii) Wärmeübertragung und Reaktionsgeschwindigkeit: Laborexperimente profitieren in der Regel von einem besseren Oberflächen-Volumen-Verhältnis, das die Wärmeübertragung und die Reaktionsgeschwindigkeit chemischer Reaktionen begünstigt. Je größer ein Reaktor ausgelegt ist, desto schlechter wird dieses Verhältnis. Um dies auszugleichen und die Wärmeübertragung zu verbessern, werden Maßnahmen ergriffen, indem wärmeleitende Materialien verwendet und Kühlrippen (Oberflächenvergrößerung) eingebaut werden. Intensiveres Rühren und der Einsatz von Röhrelementen können genutzt werden, um die Reaktionsgeschwindigkeiten zu steigern, was sich positiv auf die Reaktordurchsätze auswirkt.

(iii) Strömungseigenschaften: Das Upscaling wirkt sich auch auf die Strömungseigenschaften im Reaktor aus, die sich dabei oft von turbulenter zu laminarer Strömung ändern. Der Drehrohrföfen im Labor hat einen Innendurchmesser von 45 mm, der bei 300 °C ein turbulentes Durchströmen der gebildeten Gasphase ermöglicht. ^[59] Turbulenzen beschleunigen im Allgemeinen die Homogenisierung des Gasgemisches und ermöglichen dadurch schnellere Reaktionen. Dieser Vorteil geht verloren, wenn der Innendurchmesser größer als 50 mm ist, weil der Gasstrom laminar wird (Reynoldszahl $Re < 2.300$). Andererseits kann eine laminare Strömung den Austrag kleiner Magnetpartikel während der Chlorierung reduzieren. Über weitere Untersuchungen mit Hilfe von Simulationen und Experimenten gilt es, die besten Betriebsparameter für den größeren Reaktor zu finden (**Abbildung 22**).



Abbildung 22: Drehrohrföfen der Demonstrationsanlage (MagnetoRec-Verfahren).

(iv) Gültigkeit der Laborergebnisse: Das Problem mit den Ergebnissen aus Laborversuchen ist, dass sie beim Upscaling der Anlage nicht ohne weiteres auf größere Dimensionen übertragen werden können. Die Ergebnisse sind immer an die Reaktorgröße, das Design und die Betriebsparameter gebunden. ^[60] Der eingesetzte Reaktor ist ein wichtiger Störfaktor der Optimierung, und dessen Änderung würde zwangsläufig zu einem anderen Optimum führen. So beschleunigen beispielsweise turbulente Strömungen die Reaktionsgeschwindigkeit durch eine bessere Homogenisierung der Gasphase. Bei einem größeren Reaktor, der gezwungen ist, unter laminarer Strömung zu arbeiten, sind aufgrund langsamerer Reaktionen längere Verweilzeiten zu erwarten. Die Optimierung muss wiederholt werden, um zu ermitteln, wie die Zielgröße im neuen Reaktor von den Faktoren abhängt und unter welchen Bedingungen das neue Optimum erreicht wird.

(v) Sicherheit: Mit jedem Schritt des Upscalings steigt die Menge der Chemikalien, die der Reaktor verarbeiten kann. Daher müssen zusätzliche Maßnahmen ergriffen werden, um sicherstellen, dass der Reaktor sicher betrieben werden kann. Der Chlorierungsreaktor enthält im Betrieb gasförmigen H_2 und das pyrophore Magnetpulver. Beides darf nicht mit O_2 (oder Luft) in Berührung kommen. Der Reaktor muss also gasdicht sein, und der Abgasstrom muss mit Hilfe von Gassensoren kontinuierlich überwacht werden (O_2 , H_2 , Cl_2). ^[60] Im Falle einer Gasentzündung wird der Reaktor mit Stickstoff geflutet, um alle Reaktionen sofort zu stoppen. Das Notfallsystem kann ohne externe Stromversorgung betrieben

werden, was auch nach einem Stromausfall eine sofortige und sichere Abschaltung ermöglicht. Nur wenn die Sicherheit im Betrieb gewährleistet ist, darf die Anlage in Betrieb genommen werden.

Um die genannten Probleme des Upscalings zu überwinden, waren weitere Experimente erforderlich: Chlorierungstests und tribologische Experimente untersuchten geeignete Materialien, aus denen das Reaktorrohr des Drehrohrofens bestehen könnte, damit dieser der Korrosion, der mechanischen und der thermischen Belastung besser standhält. Es wurden Simulationen zur Bestimmung der Strömungseigenschaften und Verweilzeiten in Abhängigkeit der Reaktorgeometrie durchgeführt. Der Energiebedarf des Reaktors wurde auf der Grundlage thermodynamischer Berechnungen, der Reaktorgröße und der gewählten Materialien geschätzt. Am Ende der Planungsphase wurden die erzielten Ergebnisse in einem Lastenheft zusammengefasst, das alle Anweisungen für den nachfolgenden Reaktorbau enthält. Nach Abschluss der Bauphase wird die Optimierung wiederholt, um das Modell (**Gleichung 9**) an die Demonstrationsanlage anzupassen. Dies entspricht dem aktuellen Stand des MagnetoRec-Prozesses, und das SE-Magnetrecycling soll bereits im Oktober 2019 beginnen. Damit ist die Prozessentwicklung jedoch nicht abgeschlossen. Weitere Schritte des Upscalings sind notwendig. Die schrittweise Erweiterung hält die wirtschaftlichen und technischen Risiken sowie die damit verbundenen Kosten so gering wie möglich. Der nächste Schritt wäre daher die Durchführung des SE-Recyclings in einer noch größeren Pilotanlage.

10.9. Zusammenfassung

Bei der Entwicklung nachhaltiger Prozesse muss nicht nur das Green Chemistry-Konzept berücksichtigt werden. In erster Linie geht es darum, ein Verfahren zu entwickeln, das wirtschaftlich ist. Im Allgemeinen ist es eher unmöglich, alle Prinzipien von Wirtschafts- oder Nachhaltigkeitskonzepten gleichzeitig einzuhalten. **Bei der Prozessentwicklung geht es daher vielmehr darum, Kompromisse im richtigen Moment einzugehen.** Das MagnetoRec-Verfahren reduziert die Chemikalienkosten (-51 %) und den Chemikalienverbrauch (-55 %) des Aufschlussschrittes erheblich, kann aber nur einen Teil der Prozesskette abbilden. Die sammelbaren Abfallströme sind einfach zu klein. Anstelle von neuen SE-Magneten muss das Verfahren Zwischenprodukte (SE-Lösung) in bestehende industrielle Prozesse einbringen, um wirtschaftlich zu sein. Jede Anpassung eines bestehenden Prozesses kann jedoch ebenfalls dazu beitragen, die Nachhaltigkeit zu verbessern, egal wie klein diese ist. Solche inkrementellen Prozessinnovationen bergen die geringsten technischen und wirtschaftlichen Risiken, weshalb die Prozessentwicklung oft einen Lösungsansatz in kleinen Schritten bedeutet. In diesem Zusammenhang entspricht die Notwendigkeit, Prozesse ineinander zu integrieren, auch dem Green Chemistry-Prinzip einer besseren "Atomwirtschaft". Durch die effektive Integration des neuen Verfahrens in eine bestehende industrielle Prozesskette kann die Verfahrensentwicklung dazu beitragen, "dass sich möglichst alle eingesetzten Materialien als Bestandteil des Endprodukts wiederfinden". ^[1]

Die Entwicklung des MagnetoRec-Verfahrens wurde in einigen Teilen sehr detailliert beschrieben. Dies gilt insbesondere für die ersten beiden Entwicklungsphasen, in denen das Sammeln von Informationen

am wichtigsten ist. **Eine genaue Betrachtung des Marktes, der verfügbaren Rohstoffe und der industriellen Prozesse ist entscheidend**, bevor die eigentliche Verfahrensentwicklung beginnt. Hier können Details den Unterschied ausmachen. SmCo₅-Magnete bestehen beispielsweise aus 66 Gew.-% Co, wodurch diese Magnete ein sehr wertvolles Ausgangsmaterial für die Edelstahlproduktion wären. Darüber hinaus könnte die Verfahrensentwicklung bereits mit wenigen kg an SmCo-Magneten, die leicht zu beschaffen sind, beginnen und schnell Fortschritte machen. Das Problem, das alle dahingehenden Bemühungen überflüssig macht, ist, dass es keinen EoL-Abfallstrom gibt, der diese Magneten in ausreichender Menge enthält. Eine frühzeitige Untersuchung hätte gezeigt, dass die Co-Rückgewinnung von verbrauchten SmCo₅-Magneten unmöglich ist, solange diese Magnete ausschließlich als vernachlässigbarer Teil des EoL-Magnetabfalls vorkommen.

Ein weiterer Teil der Entwicklung, der ausführlich diskutiert wurde, war die Optimierung. Es wurden große Anstrengungen unternommen, um die maximale SE-Ausbeute des MagnetoRec-Verfahrens zu ermitteln. Die Bedeutung der Optimierung wird oft unterschätzt, obwohl deren Aufgabe jedem Wissenschaftler geläufig ist. Die überwiegende Mehrheit der wissenschaftlichen Artikel, die sich mit chemischen Reaktionen befassen, optimiert z. B. die Ausbeute, ohne auf Wechselwirkungen zwischen den Faktoren zu achten. Das häufigste Beispiel ist die oben genannte Wechselwirkung zwischen Temperatur und Reaktionsgeschwindigkeit (van't Hoff'sche Regel; vgl. 10.6.1.). Ein solches Vorgehen reicht aus, um einen groben Überblick darüber zu erhalten, wie die Ausbeute von welchen Faktoren abhängt. **Für die eigentliche Optimierung sollten statistische Versuchspläne zum Einsatz kommen.** Sie liefern neben dem Optimum auch empirische Modelle, die sich auch für die Aufklärung von Reaktionsmechanismen oder der Identifizierung von Nebenreaktionen als sehr nützlich erwiesen haben. ^[53,54] Der Hauptgrund, warum die Optimierung sehr ernst genommen werden sollte, ist, dass neu entwickelte Prozesse mit dem Stand der Technik Schritt halten müssen. Industrielle Prozesse durchlaufen in der Regel im Laufe der Zeit zahlreiche Optimierungsschritte, die sie zu einer sehr harten Konkurrenz für neue Verfahren machen.

Letztendlich hängt es stark von den Entwicklern ab, ob und in welchem Umfang ein Prozess dem Green Chemistry-Konzept entspricht. In vielerlei Hinsicht können beide Ziele der nachhaltigen Verfahrensentwicklung erreicht werden, denn jede Verringerung der Abfallmenge, des Chemikalien- oder des Energieverbrauchs macht den Prozess wirtschaftlicher und zugleich nachhaltiger. Das vorgestellte Beispiel gibt einen Einblick, wie das SE-Recycling aus Fe₁₄Nd₂B-Altmagneten von der Feststoffchlorierung profitiert. Der beschriebene Prozess trägt zu einem verantwortungsvolleren Umgang mit Chemikalien bei und verbessert gleichzeitig die Prozessökonomie. Die Verfahrensentwicklung in sechs wesentlichen Schritten soll dabei als Hilfestellung für die Gestaltung effektiver und nachhaltiger Prozesse dienen.

Literatur

- [1] P. T. Anastas, J. C. Warner, *Green chemistry. Theory and practice*, 1. Aufl., Oxford Univ. Press, Oxford, **2000**.
- [2] *Green Chem.* **2003**, 5, G37-G39.
- [3] I. Mattmann, *Dissertation*, Technische Universität Darmstadt, **2017**.
- [4] H. Elsner, H. Sievers, M. Szurlies, H. Wilken, "Das Mineralische Rohstoffpotenzial der Arktis", zu finden unter http://www.bgr.bund.de/DE/Gemeinsames/Produkte/Downloads/Commodity_Top_News/Rohstoffwirtschaft/41_mineralisches-rohstoffpotenzial-arktis.pdf;jsessionid=3FF4D488FDC0CFC1712A597314E0A796.1_cid321?__blob=publicationFile&v=6, **2014**.
- [5] H. Elsner, "Das mineralische Rohstoffpotenzial Grönlands", zu finden unter https://www.deutsche-rohstoffagentur.de/DE/Gemeinsames/Produkte/Downloads/DERA_Rohstoffinformationen/rohstoffinformationen-01.pdf?__blob=publicationFile&v=10, **2010**.
- [6] R. Dittmeyer, W. Keim, G. Krevsa, A. Oberholz (Hrsg.), *Winnacker-Küchler Chemische Technik. Prozesse und Produkte*. Band 6: Metalle, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [7] E. R. Tompkins, J. X. Khym, W. E. Cohn, *Journal of the American Chemical Society* **1947**, 2769–2777.
- [8] a) H. Wilken, *Verfügbarkeit von Seltenen Erden*. Vortrag auf dem 21. Dechema Kolloquium, Rostock, **2016**; b) statista, "Verwendung von Seltenen Erden nach Einsatzbereichen in den Jahren 2006 und 2012 (in Tonnen)", zu finden unter <http://de.statista.com/statistik/daten/studie/246406/umfrage/verwendung-von-seltenen-erden-nach-einsatzbereichen/>, **2016**.
- [9] statista, "Weltweite Nachfrageentwicklung von Seltenen Erden nach ausgewählten Anwendungsgebieten im Zeitraum der Jahre 2015-2020", zu finden unter <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/209229/umfrage/weltweite-nachfrageentwicklung-von-seltenen-erden-nach-anwendungsgebieten-bis-2020/>, **2016**.
- [10] R. E. Kirk, D. F. Othmer, J. I. Kroschwitz, M. Howe-Grant, *Encyclopedia of chemical technology*, 4. Aufl., Wiley, New York, Chichester, **1998**.
- [11] P. Kausch, M. Bertau, J. Gutzmer, J. Matschullat (Hrsg.), *Strategische Rohstoffe — Risikovorsorge*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2014**.
- [12] T. Jüstel, "Seltene Erden - Vorkommen und Anwendung", zu finden unter https://www.fh-muenster.de/ciw/downloads/personal/juestel/juestel/Seltene_Erden-Vorkommen_und_Anwendungen-1.pdf, **2012**.
- [13] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley, Chichester, **2010**.
- [14] J. B. Hedrick, *Mineral Commodity Summaries 2010, Rare Earths*, **2011**.
- [15] J. Gambogi, *Mineral Commodity Summaries 2018, Rare Earths*, **2018**.
- [16] K. Binnemans, P. T. Jones, B. Blanpain, T. van Gerven, Y. Yang, A. Walton, M. Buchert, *Journal of Cleaner Production* **2013**, 51, 1–22.
- [17] J. Gambogi, *2010 Minerals Yearbook - Rare Earths. [Advanced Release]*, **2012**.
- [18] J. Gambogi, *2011 Minerals Yearbook - Rare Earths. [Advanced Release]*, **2013**.
- [19] a) D. J. Packey, *Rare Earths: Diversification is the key to sustainable supply*. Vortrag am Helmholtz-Institut Freiberg, **2017**; b) D. J. Packey, D. Kingsnorth, *Resources Policy* **2016**, 48, 112–116.
- [20] J. Gambogi, *2013 Minerals Yearbook - Rare Earths. [Advanced Release]*, **2016**.
- [21] T. Elwert, *Dissertation*, TU Clausthal, Clausthal, **2015**.
- [22] T. Elwert, D. Goldmann, F. Schmidt, R. Stollmaier, *World of Metallurgy - Erzmetall* **2013**, 66, 209–219.
- [23] T. Lorenz, *Dissertation*, TU Bergakademie Freiberg, Freiberg, **2018**.

- [24] T. Lorenz, P. Fröhlich, M. Bertau, *Recycling von Seltenen Erden aus Leuchtstoffen. Alternative Recyclingstrategien*. Vortrag auf der Tagung Aufbereitung und Recycling 2014, Freiberg, **2014**.
- [25] T. Lorenz, P. Fröhlich, M. Bertau, *Chemie Ingenieur Technik* **2017**, 66, 209–218.
- [26] T. Lorenz, K. Golon, P. Fröhlich, M. Bertau, *Chemie Ingenieur Technik* **2015**, 87, 1373–1382.
- [27] a) T. Huckenbeck, R. Otto, E. Haucke, WO2012143240 A2, **2012**; b) J.-J. Braconnier, A. Rollat, US8501124 B2, **2013**; c) J.-J. Braconnier, A. Rollat, US9102998 B2, **2015**.
- [28] J. Tytgat, *Umicore Battery Recycling. Recycling of NiMH and Li-ion batteries*. Vortrag auf dem Green Cars Initiative PPP Expert Workshop, Brüssel, **2011**.
- [29] U. Bast, R. Blank, M. Buchert, T. Elwert, F. Finsterwalder, G. Hörnig, T. Klier, S. Langkau, F. Marscheider-Weidemann, J.-O. Müller et al., *Recycling von Komponenten und strategischen Metallen aus elektrischen Fahrantrieben (MORE). Abschlussvorhaben zum Verbundvorhaben*, **2015**.
- [30] B. Achzet, *Empirische Analyse von preis- und verfügbarkeitsbeeinflussenden Indikatoren unter Berücksichtigung der Kritikalität von Rohstoffen*. Dissertation Universität Augsburg, Disserta Verl., Hamburg, **2012**.
- [31] a) T. E. Graedel, J. Allwood, J.-P. Birat, M. Buchert, C. Hagelüken, B. K. Reck, S. F. Sibley, G. Sonnemann, *Recycling rates of metals. A status report*, United Nations Environment Programme, Nairobi, Kenya, **2011**; b) T. E. Graedel, J. Allwood, J.-P. Birat, M. Buchert, C. Hagelüken, B. K. Reck, S. F. Sibley, G. Sonnemann, *Journal of Industrial Ecology* **2011**, 15, 355–366.
- [32] K. Habib, H. Wenzel, *Journal of Cleaner Production* **2014**, 84, 348–359.
- [33] M. Mocker, J. Aigner, S. Kroop, R. Lohmeyer, M. Franke, *Chemie Ingenieur Technik* **2015**, 87, 439–448.
- [34] Pressemitteilung, "Hitachi Develops Recycling Technologies for Rare Earth Metals", zu finden unter <http://www.hitachi.com/New/cnews/101206.pdf>, **2010**.
- [35] Maximilian Schmidt, *Untersuchungen zur Charakterisierung der Wertstoffinhalte von Permanentmagneten*. Diplomarbeit an der TU Bergakademie Freiberg, Freiberg, **2016**.
- [36] O. Gutfleisch, M. A. Willard, E. Bruck, C. H. Chen, S. G. Sankar, J. P. Liu, *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)* **2011**, 23, 821–842.
- [37] *Verordnung (EG) Nr. 245/2009. EG 245/2009*, **2009**.
- [38] T. Lorenz, P. Fröhlich, M. Bertau, DE 102014224015, **2014**.
- [39] T. Lorenz, P. Fröhlich, M. Bertau, DE102014206223 (A1), **2014**.
- [40] Deutsche Rohstoffagentur DERA, *Volatilitätsmonitor Oktober 2018*, Berlin, **2018**.
- [41] N. Hüsken, "Erfolgskontrolle 2017 der Stiftung GRS Batterien", zu finden unter http://www.grs-batterien.de/fileadmin/user_upload/Download/Wissenswertes/Infomaterial_2018/GRS_Erfolgskontrolle2017Web.pdf, **2018**.
- [42] L. Pietrelli, B. Bellomo, D. Fontana, M. Monteverdi, *Hydrometallurgy* **2002**, 66, 135–139.
- [43] J. A. S. Tenório, D. C. R. Espinosa, *Journal of Power Sources* **2002**, 108, 70–73.
- [44] V. Innocenzi, F. Vegliò, *Journal of Power Sources* **2012**, 211, 184–191.
- [45] B. Zhou, Z. Li, C. Chen, *Minerals* **2017**, 7, 203.
- [46] C. Pillot, *Battery Market Development for Consumer Electronics, Automotive, and Industrial: Materials, Requirements and Trends*. Vortrag auf der Tagung Batteries 2014, Nizza, **2014**.
- [47] K. Hirota, T. Minowa, US6960240 B2, **2002**.
- [48] Y. Hirose, T. Go, M. Renda, N. Kawamura, A. Otaki, WO2000039514 A1, **2000**.
- [49] H. Onishi, T. Terada, Y. Yamagata, F. Yamashita, EP1096517 B1, **2005**.
- [50] C. K. Gupta, N. Krishnamurthy, *Extractive metallurgy of rare earths*, CRC Press, Boca Raton, Fla, **2005**.
- [51] M. Schluep, C. Hagelueken, R. Kuehr, F. Magalini, C. Maurer, C. Meskers, E. Mueller, F. Wang, *Recycling from E-waste to Resources*. Studie im Auftrag der UNEP und UNU, **2009**.
- [52] a) P. Venkatesan, Z. Sun, J. Sietsma, Y. Yang, *Separation and Purification Technology* **2018**, 191, 384–391; b) T. Itakura, R. Sasai, H. Itoh, *Journal of Alloys and Compounds* **2006**, 408–412, 1382–1385; c) M. A. R. Önal, E. Aktan, C. R. Borra, B. Blanpain, T. van Gerven, M. Guo, *Hydrometallurgy* **2017**, 167, 115–123; d) M. A. R. Önal, C. R. Borra, M. Guo, B. Blanpain, T.

- van Gerven, *Journal of Rare Earths* **2017**, 35, 574–584; e) A. Asada, US5728355 A, **1998**; f) J. W. Lyman, G. R. Palmer, *Recycling of neodymium iron boron magnet scrap*. Bericht des U.S. Department of the Interior, Washington, **1993**.
- [53] T. Lorenz, M. Bertau, *Journal of Cleaner Production* **2019**, 215, 131–143.
- [54] T. Lorenz, M. Bertau, *Physical Sciences Reviews* **2017**, 2.
- [55] C.-F. Hoppe, C. Götz, H. Rauleder, G. Uhlenbruck, WO2014023470 A1, **2014**.
- [56] M. Otto, *Chemometrie. Statistik und Computereinsatz in der Analytik*, VCH, Weinheim, **1997**.
- [57] H. Bandemer, A. Bellmann, Bandemer-Bellmann, *Statistische Versuchsplanung*, 4. Aufl., Teubner, Stuttgart, **1994**.
- [58] Alibaba, "Average commodity prizes from alibaba, converted to Euro per t", zu finden unter www.alibaba.com, **2018**.
- [59] a) T. Lorenz, P. Fröhlich, M. Bertau, *Das SepSELSA-Verfahren – Recycling Seltener Erden aus Hg-haltigen Leuchtstoffabfällen*. Vortrag auf dem 21. Dechema Kolloquium, Rostock, **2016**; b) T. Lorenz, M. Bertau, *CHEMKON* **2019**, 26, 72–77.
- [60] T. Lorenz, R. Behrend, H. Krause, M. Bertau, *Abschlussbericht des KMU-innovativ Projektes MagnetoRec - Teilvorhaben B (Federal Ministry of Education and Research; Germany; grant.-no. 033RK039B)*, Freiberg, **2019**.